

THÈSES

PRÉSENTÉES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Georges MATCHERET

PREMIERE THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FORMATION
DE L'HEXAFLUORURE DE NEPTUNIUM
ET DE SON COMPORTEMENT AVEC CERTAINS FLUORURES METALLIQUES**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. G. BOUSSIÈRES

Président

R. GUILLAUMONT

P. FAUGERAS

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Georges MATCHERET

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FORMATION
DE L'HEXAFLUORURE DE NEPTUNIUM
ET DE SON COMPORTEMENT AVEC CERTAINS FLUORURES METALLIQUES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 avril 1970 devant la Commission d'Examen

MM. G. BOUISSIERES

Président

R. GUILLAUMONT

P. FAUGERAS

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM. GRASSE	T Evolution des êtres organisés	MM. OLMER	T Energétique générale	MM. NICOLAS	Géologie appliquée
PREVOST	T Chimie organique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PANGEL	Biologie générale
WYART	T Minéralogie & cristallographie	BACHEWITZ	T Chimie physique	RAVIER	T Pétrographie
TEISSIER	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique	MOREL F.	T Physiologie comparée
AUGER	T Physique quantique & relativité	BUSER	T Physiologie comparée	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides
MONNIER	T Physiologie générale	CAMUS	T Physiologie végétale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
PIVETEAU	T Paléontologie	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SILBER	T Chimie CPEM
ROCARD	T Physique E.N.S.	POSSOMPES	T Chimie quantique	UEBERSFELD	T Electronique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	PULLMANN	T Phys. nucléaire & radioactivité	THIRY	T Mécanique céleste
LAFFITTE	T Chimie générale	TEILLAC	T Econométrie	ABELES	T Physique SPCN
N...	T Géométrie supérieure	VILLE	T Recherches physiques	AMAT	T Thermodynamique
COULOMB	T Physique du globe	FREYMANN	T Chimie minérale	DARS	T Physique M.P.C.
CRETIEN	T Chimie minérale	ROLLET	T Chimie SPCN	NATAF	T Electricité
BOCQUET	T Zoologie	Mlle JOSIEN	T Géométrie alg. & théo. des groupes	ECHALIER	T Physique nucléaire & radio-act.
KASTLER	T Physique E.N.S.	MM. CHEVALLEY	T Mécan. Théo. des fluides	BARRAUD	T Physique CPEM
EPHROSSI	T Génétique	GERMAIN	T Géologie	DARS	T Géol. structurale & appliquée
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	LUCAS G.	T Chimie physique	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
LUCAS R.	T Recherches physiques	ALLARD	T Physique des particules fonda.	VICHNEVSKY	T Mécan. industrielle
THOMAS A.	T Biologie	BERTHELOT	T Métrologie	SIGWALT	T Chimie SPCN
MORAND	T Physique enseignement	BRICARD	T Psycho-physiologie	BLAQUIERE	T Automatique
SOLEILLET	T Physique CPEM	Mme ALBE-FESSARD	T Etude des molécules nat. com.	BARUCH	T Physique propédeutique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MM. JULIA	T Physico-chimie des rayonnements	ARNOUS	T Physique théorique
DRACH	T Biologie maritime	MAGAT	T Chimie du métabolisme	SLONINSKI	T Génétique
QUENY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MONOD	T Mécanisme des fluides I	MALLIAVIN	T Math. propédeutique
GALLIEN	T Embryologie	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	GAUDEMAR	T Chimie propédeutique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	MM. LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	BROUSSE	T Mécanique théorique
MM. THELLIER	T Physique du Globe	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	ROSCH	T Astronomie
PONCIN	T Mécanique générale	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	GUY	T Physique expérimentale
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	LAZARD	T Mathématiques MPC
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	MM. FRANC	T Biologie animale CPEM.	MOREL P.	T Physique MPC
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	SCHNELL	T Botanique tropicale	ARSAC	T Programmation
CUVILLIER	T Microscopie & diffraction électronique	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	LEFEBVRE	T Chimie MPC
TRILLAT	T Chimie organique & structurale	ACHER	T Chimie biologique	BOK	T Physique fondamentale
WIEMANN	T Physique de l'atmosphère	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	CHAPEVILLE	T Biochimie
VASSY	T Théorie physique	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	BENOIT	T Physique CPEM
DESTOUCHES	T Chimie générale	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	RIOT	T Chimie CPEM
AMIEL	T Physique optique	BOUREAU	T Botanique	JAUZEIN	T Géologie ENS
MATHIEU J.P.	T Cytologie	CURIE D.	T Physique MGP	PREVOST G.	T Biologie cellulaire
COUTEAUX	T Théorie des fonctions & topologie	DURAND DELGA	T Géologie	FAVARD P.	T Biologie animale CPEM
CHOUQUET	T Biologie végétale marine	HELLER	T Physiologie végétale	Mme CHARNIAUX-COTTON	T Evol. des êtres organisés
FELDMANN	T Physiologie comparée	TORTROT	T Calcul des probabilités	Mlle FICINI	T Chimie CPEM
JOST	T Calcul des probabilités & physique math.	CAILLEUX	T Géologie SPCN	MM. LBQUEUX	T Astronomie
FORTET	T Calcul différentiel & intégral	MAGNAN	T Physique électricité	COHEN TANNODJI	T Physique atomique
SCHWARTZ	T Physiologie végétale	DAUDEL	T Mécanisme ondulatoire	HERVE	T Mathématiques
CHOUARD	T Aviation (technique aéronautique)	Mme CHOQUET	T Mécanisme analytique et	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
MALAVARD	T Analyse supérieure	BRUHAT	T Mécanisme céleste	MM. TAVERNIER	T Physique PC
BRELOT	T Botanique	Mlle VEIL	T Physiologie générale	DURAND M.	T Biologie animale SPCN
EICHHORN	T Chimie appliquée	MM. LWOFF	T Microbiologie	PASCAUD	T Physiologie
BENARD	T Statistique mathématique	SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. expérimentale	Mme PETIT	T Biologie animale CPEM
DUGUE	T Psychophysique	CABANNES	T Mécanique théorique	MM. CAGNAC	T Electricité
SOULAIRAC	T Physiologie végétale appliquée	CAIRE	T Géol. phys. & géo. dynamique	FALK-VAIRANT	T Physique nucléaire
ULRICH	T Théories chimiques	COMOLET	T Mécanisme des fluides	KRASNER	T Mathématiques
KIRRMANN	T Botanique	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	BENZECRI	T Statistiques
CHADEFAUD	T Physiologie de la nutrition	HOULLON	T Biologie animale	VINH MAU	T Physique M.G.P.
Mlle LE BRETON	T Application de l'analyse à la géométrie	OLIVIER	T Math. (ENS jeunes filles)	DUQUESNES	T Physique CPEM
MM. LELONG	T Anatomie comparée	SAMUEL	T Analyse numérique	SCHUTZENBERGER	T Programmation
DEVILLERS	T Topologie algébrique	DE POSSEL	T Chimie analytique	TREMILLON	T Chimie MPC
EHRESMANN	T Physique SPCN	CHARLOT	T Chimie CPEM	FAYARD	T Chimie MPC
FRANÇON	T Géographie physique, géologie dynamique	CHATELET	T Physique SPCN	BUVET	T Chimie CPEM
CLANGEAUD	T Mathématiques MGP	MATTLER	T Géologie	AUTHIER	T Minér. et cristallographie
GODEMENT	T Technique mathématiques de la physique	AUBOUIN	T Phys. nucléaire & radio-act.	BONNEFILLE	T Electrotechnique
PISOT	T Géologie	Mme BENOIT-GEUTAL	T Bio. vég. marine Villefranche s/mer	Mme PUSEUX DAO	T Biologie végétale
ROCH	T Astrophysique	MM. BOUGIS	T Chimie SPCN	M. BERGER	T Géométrie supérieure
SCHATZMANN	T Biologie générale	RIGAUDY	T Chimie appliquée	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
TERMIER	T Mathématiques générales	COLLONGUES	T Biochimie	MM. DEODONDER	T Chimie cellulaire
ZAMANSKY	T Physique M.G.P.	DUBERT	T Physique fondamentale	DUFOUR	T Electronique I.U.T.
LENNUIER	T Géologie appliquée	NOZIERES	T Chimie organique	SCHAAL	T Chimie CPEM
ROUTHIER	T Physique théorique	CADIOT	T Océanographie physique	BAUCHOT	T Anatomie comparée
Mme TONNELAT	T Mathématiques M.P.C.	IVANOFF	T Zoologie	LANCE	T CPEM
MM. DIXMIER	T Chimie générale	FRANÇOIS	T Génie chimique	GIRAUD	T Botanique E.N.S.
SOUCHAY	T Electrotechnique	TALBOT	T Botanique	HULIN	T Physique PC
AIGRAIN	T Chimie systématique	Mme NOUGAREDE	T Mathématiques MPC	VIGIER	T Génétique
BRUSSET	T Physique théorique des hautes énergies	MM. BRUHAT	T Electricité générale	GUERN	T Biologie végétale
LEVY	T Chimie biologique	FOURNET	T Math. propédeutique	SLODZIAN	T Physique CPEM
Mme CHAIX	T Biologie végétale CPEM	DEHEUVELS	T Géologie SPCN	LACOMBE	T Logique mathématique
Mme HUREL PY	T Chimie générale I	FURON	T Génétique	TAVLITZKI	T Biologie cellulaire
MM. PANNETIER	T Synthèse organique	Mme GANS	T Biologie végétale CPEM	ARVIEU	T Physique CPEM
NORMANT	T Théories physiques	MM. GENEVES	T Pétrographie	TAXI	T B.A. CPEM
YVON	T Physique électricité	HUPE	T Biologie générale	COLLENOT	T B.A. CPEM
COTTE	T Chimie organique physique	HOLLANDE	T Analyse numérique	BASSELIER	T Chimie propédeutique
DUBOIS J.E.	T Zoologie E.N.S.	LIONS	T Chimie organique	BADOUAL	T Electronique I.U.T.
LAMOTTE		MAITTE			

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN



REMERCIEMENTS

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur G. BOUISSIERES qui a accepté d'être mon Directeur de Thèse, et qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider le Jury d'Examen.

Je tiens à manifester ma gratitude à Monsieur le Professeur R. GUILLAUMONT pour avoir accepté de faire partie du Jury et m'avoir aidé dans la rédaction de cette thèse.

Je suis redevable au Commissariat à l'Energie Atomique de m'avoir accordé l'autorisation d'effectuer ce travail.

Monsieur P. FAUGERAS, chef du Service de Génie Chimique Radio-actif, a permis la réalisation de ce travail en m'accueillant dans son service, et en me fournissant les moyens nécessaires. Il a suivi l'évolution de mes recherches avec un intérêt constant. Je tiens à lui exprimer tout spécialement ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur M. BOURGEOIS, ainsi que Monsieur G. MANEVY, qui n'ont cessé de me prodiguer leurs conseils avec sollicitude et compétence.

Que mes collègues de laboratoire soient assurés de ma reconnaissance pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'eux.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	9
Chapitre I	11
I.1 - Rappel des résultats antérieurs	11
1 - Mécanisme et cinétique des réactions de fluoration des composés du neptunium	11
A - Tétrafluorure de neptunium NpF_4	11
a - Mécanisme de la réaction	11
b - Cinétique de la réaction	11
B - Bioxyde de neptunium NpO_2	11
a - Mécanisme de la réaction	11
b - Cinétique de la réaction	12
2 - Réactions des hexafluorures d'uranium et de neptunium avec les fluorures de sodium et de magnésium	12
A - Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de sodium	12
B - Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de magnésium	12
C - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de sodium	12
D - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de magnésium	13
I.2 - Généralités sur les réactions hétérogènes	13
1 - Caractères généraux des réactions hétérogènes	14
2 - Principales lois cinétiques	15
A - Réaction limitée par la diffusion des réactifs dans le solide	15
B - Réaction non limitée par la diffusion des réactifs dans le solide	16

	Pages
Chapitre II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	19
Généralités sur les méthodes mises en oeuvre	
II.1 - Réactifs et produits utilisés	19
II.2 - Méthodes d'analyse physico-chimique	21
II.3 - Thermogravimétrie	22
1 - Description de l'appareillage	22
2 - Description d'une expérience-type	26
A - Conditionnement de l'échantillon	26
B - Essai proprement dit	26
II.4 - Volumétrie d'adsorption	27
1 - Description de l'appareillage "NEPTUNE"	27
A - Ensemble fluoration, adsorption-désorption	29
B - Ensemble rampe d'étude	30
C - Ensemble d'analyse en ligne	32
2 - Description d'une expérience-type	32
A - Prétraitement des différents adsorbants	32
B - Essai I proprement dit	34
C - Essai II proprement dit	34
Chapitre III - RESULTATS EXPERIMENTAUX	37
III.1 - Mécanisme et cinétique des réactions du fluor sur le tétrafluorure et le bioxyde de neptunium	37
1 - Tétrafluorure de neptunium	37
A - Cinétique de la réaction	37
B - Mécanisme de la réaction	37
C - Influence de la température	39
D - Influence de la concentration en fluor	40
E - Influence de la vitesse de passage des gaz	41
F - Etude de la surtempérature	43
2 - Bioxyde de neptunium	44
A - Cinétique et mécanisme de la réaction	44
B - Etude du premier stade	45
a - Influence de la température	45
C - Etude du deuxième stade	46
a - Influence de la température	46
III.2 - Comparaison de la cinétique et du mécanisme de réaction du fluor avec certains fluorures et oxydes d'uranium de neptunium et de plutonium	48
1 - Tétrafluorures d'uranium, de neptunium et de plutonium	48
2 - Bioxydes d'uranium, de neptunium et de plutonium	49

III.3 - Etude des réactions des hexafluorures d'uranium et de neptunium avec les fluorures de sodium et de magnésium	50
--	----

Généralités

1 - Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de sodium	50
2 - Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de magnésium	50
A - Essais en statique	50
a - Nature du phénomène d'adsorption	50
b - Vitesse d'adsorption	52
B - Essais en dynamique	53
3 - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de sodium	55
A - Essais en statique	55
B - Essais en dynamique	57
4 - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de magnésium	58
A - Essais en statique	58
a - Cinétique et mécanisme de la réaction	59
b - Etude du premier stade	60
c - Etude du deuxième stade	60
d - Etude de la réaction complète	65
B - Essais en dynamique	65

III.4 - Discussions des résultats	65
-----------------------------------	----

CONCLUSION	71
------------	----

APPENDICE : Application des résultats aux procédés de retraitement des combustibles irradiés.	75
---	----

BIBLIOGRAPHIE	77
---------------	----

Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FORMATION DE L'HEXAFLUORURE DE NEPTUNIUM ET DE SON COMPORTEMENT AVEC CERTAINS FLUORURES METALLIQUES

INTRODUCTION

La préparation et l'identification des premiers microgrammes d'hexafluorure de neptunium NpF_6 ont été réalisées par FLORIN [1] en 1946 qui faisait réagir, à chaud, le fluor sur le trifluorure de neptunium NpF_3 .

MALM et ses collaborateurs [2] le préparèrent par action du fluor sur le trifluorure ou le tétrafluorure de neptunium à 500°C . La particularité de leur méthode réside dans l'utilisation de fluor liquide qui retombe en gouttes d'un piège froid d'azote liquide sur l'échantillon chauffé.

SEABORG [3] propose une méthode de préparation de NpF_6 par action du fluor gazeux sur des fluorures inférieurs de neptunium à température élevée.

Récemment les chercheurs d'ARGONNE NATIONAL LABORATORY [4] le préparèrent à partir du bioxyde de neptunium NpO_2 . La préparation consiste à faire passer sur un échantillon de NpO_2 placé dans un four à 500°C un courant de fluor. Les produits de la réaction sont condensés dans des pièges froids à -78°C .

L'hexafluorure de neptunium ainsi obtenu était surtout destiné à l'étude des propriétés physiques de ce corps et si celles-ci sont assez bien connues, les propriétés chimiques en revanche le sont beaucoup moins.

Les procédés récents de retraitement des combustibles irradiés par "Volatilisation des fluorures" [5] [6], procédés qui reposent sur la différence de volatilité des fluorures des éléments constitutifs du combustible, ont contribué à donner une nouvelle impulsion à l'étude des composés du neptunium. En effet, des progrès importants ont été accomplis notamment dans les domaines suivants : recherche de nouvelles méthodes de préparation de l'hexafluorure de neptunium à l'échelle laboratoire et pilote, et développement des techniques de manutention de ce gaz toxique, corrosif et radioactif. De plus, ses propriétés physiques ont fait l'objet d'études plus poussées. En revanche ses propriétés chimiques sont toujours mal connues [7] et il reste d'intéressants points à éclaircir. Parmi ces derniers deux ont retenu particulièrement notre attention en raison de leur intérêt théorique et pratique.

Il s'agit d'une part, de l'étude cinétique de fluoration du neptunium soit sous forme de bioxyde, soit sous forme de tétrafluorure par le fluor élémentaire et d'autre part, de l'étude des réactions de l'hexafluorure de neptunium

avec les fluorures de sodium et de magnésium. Nous avons également étudié, à titre de comparaison, les réactions de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de magnésium.

En ce qui concerne la fluoration des composés du neptunium, les essais ont été réalisés en thermobalance, en suivant d'une manière continue les variations de poids de la substance solide en fonction du temps.

Les études des réactions de NpF_6 et de UF_6 avec NaF et MgF_2 ont été effectuées en utilisant la méthode volumétrique d'adsorption qui permet par simple mesure de la pression de connaître à chaque instant les quantités de gaz prélevées ou adsorbées. Elle présente les avantages d'une manipulation aisée en boîte à gants et surtout la possibilité de travailler sur de très petites quantités de produit. Nous avons complété cette série d'essais par d'autres essais réalisés en système dynamique, système dans lequel la réaction se produit par un renouvellement constant du gaz réactionnel.

Pour plus de clarté, et pour bien marquer la différence qui existe entre ce qui a été fait et ce que nous avons fait, nous diviserons ce travail en deux parties. Dans la première partie nous rappellerons les résultats exposés dans diverses publications concernant les sujets que nous voulons étudier. Dans la deuxième partie, nous décrirons d'abord les techniques expérimentales, puis nous présenterons nos résultats.

Chapitre I

I.1 - RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS

1 - Mécanisme et cinétique des réactions de fluoration des composés du neptunium

A - Tétrafluorure de neptunium NpF_4

Les premiers essais de fluoration de NpF_4 ont été réalisés à "ARGONNE NATIONAL LABORATORY" [8] [9]. Le tétrafluorure utilisé provenait de la fluoration de NpO_2 par un mélange HF-O_2 à 500°C.

a - Mécanisme de la réaction

La réaction a lieu en une seule étape. On n'a jamais signalé l'apparition de fluorures intermédiaires au cours de la réaction.

b - Cinétique de la réaction

Les essais ont été effectués en nacelle par points dans un domaine de température allant de 250°C à 400°C.

Les résultats obtenus ont permis aux auteurs, en utilisant le modèle cinétique établi par ANDERSON [10], modèle du "type à interface sphérique continuellement décroissant", de déterminer les différentes valeurs de la constante de vitesse k' pour la réaction $\text{NpF}_4 + \text{F}_2$. Elles varient de $0,0007 \text{ mn}^{-1}$ à 250°C à $0,0547 \text{ mn}^{-1}$ à 400°C. Ils ont aussi calculé, en utilisant ces valeurs de k' , l'énergie d'activation. Celle-ci est égale à 20 kcal/mole.

Les études de l'influence de la concentration en fluor et de l'influence de la vitesse de passage des gaz sur la vitesse de réaction n'ont jamais été mentionnées dans ces travaux.

B - Bioxyde de neptunium

La fluoration par le fluor de ce composé a été très peu étudiée.

a - Mécanisme de la réaction

Les résultats connus sont dus aux chercheurs d'ARGONNE NATIONAL LABORATORY [11] [12] [13] qui font état d'un essai de fluoration de NpO_2 par le fluor pur à 310°C effectué dans le but d'établir le mécanisme de la réaction. Ils arrivent à la conclusion suivante : la fluoration de NpO_2 passe par un stade intermédiaire

(NpF₄) mais une seconde réaction de NpF₆ et NpO₂ analogue à celle entre UO₂ et UF₆ n'est pas évidente.

b - Cinétique de la réaction

Les essais en lit fixe réalisés à ARGONNE NATIONAL LABORATORY rendent compte de la vitesse de réaction. Celle-ci est exprimée en masse de neptunium volatilisée par unité de temps. Le rendement de réaction est supérieur à 2 g NpO₂/h.

Ces résultats ne permettent pas de formuler d'hypothèse quant au modèle cinétique de la réaction.

2 - Réactions des hexafluorures d'uranium et de neptunium avec les fluorures de sodium et de magnésium

A - Réaction de l'hexafluorure d'uranium et de neptunium avec le fluorure de sodium

Les premières études de la réaction de UF₆ avec NaF sont dues à RUFF et ses collaborateurs [14] [15] qui signalent une adsorption de UF₆ sur NaF sans donner toutefois la composition du produit obtenu.

MARTIN, ALBERS et DUST [16] proposent pour celui-ci la formule 3 NaF, UF₆.

CATHERS [17] [18] et ses collaborateurs ont établi pour l'équilibre



la relation : $\log P_{\text{mmHg}} = 10,88 - 5,09.10^3/T$

valable entre 295°C - 345°C et dans laquelle P est la tension de vapeur de UF₆.

Ils signalent ainsi pour certaines préparations une composition voisine de 5 NaF, 2 UF₆.

Des travaux plus récents [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25] ont précisé la cinétique de ces réactions et proposent comme formule NaUF₇ et Na₂UF₈ [26] [27] [28]. Cette dernière formule a été confirmée tout dernièrement [29] [30] [31].

B - Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de magnésium

Les études ont été effectuées par les chercheurs d' "OAK-RIDGE NATIONAL LABORATORY" [32]. Les résultats obtenus permettent de rendre compte d'une adsorption physique de UF₆ sur MgF₂ et de la réversibilité de cette adsorption à température élevée (350°C - 400°C).

Toutefois ces travaux reflètent des préoccupations industrielles.

C - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de sodium

Les publications sur ce sujet sont peu nombreuses. Ce n'est que tout récemment que les chercheurs de plusieurs laboratoires, dont le nôtre, se sont intéressés à ce type de réaction.

Selon les chercheurs d' "ARGONNE NATIONAL LABORATORY" [33], NpF₆ réagit avec NaF entre 150°C et 250°C avec formation d'un composé solide de couleur violette, selon l'équation :



Les chercheurs d' "OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY" [34] ont étudié cette réaction afin de mettre au point une méthode de séparation UF_6 , NpF_6 au moyen d'un cycle d'adsorption - désorption sur NaF.

D - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de magnésium

A notre connaissance peu de travaux ont été faits sur ces réactions. Un brevet américain [35] signale que le fluorure de magnésium peut fixer sélectivement NpF_6 à l'état de traces dans UF_6 .

En conclusion : notre étude consistera à établir la cinétique et le mécanisme de fluoration par le fluor du tétrafluorure et du bioxyde de neptunium, à préciser les variations de la vitesse de réaction avec la température, la concentration en fluor et les vitesses de passage des gaz réactionnels.

Par ailleurs, nous essaierons de préciser les conditions de fixation de NpF_6 et de UF_6 sur NaF et MgF_2 et d'en établir le mécanisme réactionnel.

I.2 - GENERALITES SUR LES REACTIONS HETEROGENES

Dans le cas des systèmes hétérogènes l'étude cinétique est compliquée car le comportement du réactif solide dépend de très nombreux facteurs souvent mal connus et la réaction a lieu en plusieurs étapes de natures différentes.

Le solide ne peut pas être considéré comme un édifice cristallin parfait. Toute une série de défauts viennent perturber cet ordre idéal. Il s'agit principalement d'atomes supplémentaires en position intersticielle, d'atomes manquants (ou lacunes) et d'atomes "impuretés" occupant la place d'un atome du corps pur. La deuxième grande catégorie de défauts dans les solides est constituée par les dislocations.

Le comportement du solide est lié non seulement à sa structure mais aussi à sa texture (taille et forme des particules), à l'étendue de sa surface, à l'existence des pores et à leurs dimensions. A cela vient s'ajouter la manière dont l'échantillon a été préparé (hérité). Un changement même minime dans les conditions opératoires de la préparation peut parfois entraîner une variation importante des propriétés de celui-ci.

Pour toutes ces raisons il est impossible à l'heure actuelle d'aborder la cinétique hétérogène sans admettre quelques hypothèses. On est amené à attribuer à l'échantillon solide des propriétés identiques, quels que soient les points de la surface considérée. On admettra que le solide est isotrope et homogène.

Pour assurer la reproductibilité des échantillons on prélèvera ceux-ci sur une quantité de solide préparé en une seule fois.

Même si l'on admet l'existence d'un solide comme celui que l'on a envisagé ci-dessus, les réactions auxquelles il donne lieu ne sont pas nécessairement simples.

Dans le cas des systèmes homogènes gazeux, la théorie des collisions d'une part et la théorie du complexe activé d'autre part présentent deux aspects de la réaction chimique qui permettent d'en comprendre les caractères principaux.

En milieu liquide les phénomènes sont compliqués par les interactions diverses qui se produisent entre les molécules du réactif, des produits et du solvant.

Dans le cas des réactions hétérogènes la complexité des phénomènes

observés est encore plus grande. Aux difficultés déjà signalées s'ajoutent celles qui résultent de l'hétérogénéité du système réactionnel. La réaction se produit en général à la surface de contact de deux phases. Or, il sera souvent difficile, sinon impossible, de mesurer directement les concentrations motrices au siège même de la réaction. De plus, l'étendue du front de réaction varie continuellement au cours du phénomène et la mesure de cette étendue pose des problèmes particuliers que nous examinerons au paragraphe suivant. Enfin, par suite de la lenteur relative des échanges de matière entre les phases, la diffusion pourra dans de nombreux cas constituer une étape limitative de la réaction [36].

1 - Caractères généraux des réactions hétérogènes

Elles se produisent toutes au niveau d'un front de réaction, c'est-à-dire d'une zone réactionnelle d'épaisseur souvent faible séparant deux domaines de l'espace occupés chacun par des mélanges chimiques de compositions et de propriétés différentes.

La formation de la nouvelle phase comprend trois étapes :

- a - adsorption chimique du gaz à la surface du solide
- b - nucléation
- c - germination.

a - Adsorption chimique du gaz à la surface du solide

Les premiers essais d'interprétation de ce phénomène sont dû à LANGMUIR qui, moyennant certaines hypothèses simplificatrices et en considérant qu'à l'équilibre les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, propose l'équation suivante :

$$m = m_0 \frac{b P}{1 + b P}$$

FREUNDLICH l'exprime d'une autre manière pour des pressions intermédiaires en tenant compte qu'aux faibles pressions m varie proportionnellement à P et qu'aux fortes pressions m est indépendant de P

$$m = m_0 - b P^{1/n} \quad n > 1$$

b : coefficient d'adsorption

P : pression

m : quantité adsorbée sous la pression P

m_0 : quantité adsorbée à saturation.

b - Nucléation

On désigne par ce terme le processus qui, en un point du réseau cristallin et moyennant une activation convenable, donnera des sites (nucléus) favorables à la naissance des germes.

c - Germination

L'apparition de germes est due à la succession de deux processus.

La réaction libérerait tout d'abord des espèces chimiques en concentration superficielle croissante puis, dès le dépassement d'une valeur critique, il y aurait association des espèces en germes par un processus purement physique.

La germination est fonction d'un grand nombre de paramètres. Elle dépend en particulier de la nature du solide, du nombre $\mathcal{N}$ de germes potentiels (nucléus), de la concentration ou de la pression P du réactif dans la phase fluide, de la température, du temps.

Si la germination se produit au bout d'un temps relativement long, le phénomène sera alors caractérisé par l'existence d'une période de latence ou d'incubation. L'apparition de germes peut suivre, soit une loi de premier ordre, cas fréquent qui correspond à la formation de germes par simple activation de germes potentiels, cette activation ayant une probabilité constante dans le temps et identique pour tous les nucléus, soit une loi puissance, c'est le cas où la germination est due à une suite d'évènements qui donne successivement naissance à des espèces chimiques différentes.

Signalons également les phénomènes de germination instantanée où les germes apparaissent quasi simultanément à l'instant t_1 , de germination en chaîne dans laquelle l'initiation se produirait par une sorte de ramification, la croissance d'un germe provoquant la formation de plusieurs autres germes.

Toutes ces considérations ne prétendent pas donner un tableau complet des phénomènes de germination, mais simplement dégager les notions indispensables pour aborder l'étude d'une réaction hétérogène.

L'avancement du front de réaction correspond à deux séries de causes de nature différente. Cet avancement est, soit lié à la lenteur des processus de diffusion, soit dû à une cause purement chimique : plus grande réactivité des atomes ou des molécules du solide. Dans le deuxième cas on parle plutôt d'interface réactionnel que de front de réaction [37].

Chacun de ces différents processus a sa vitesse propre. C'est le processus le plus lent qui détermine la vitesse globale de transformation.

2 - Principales lois cinétiques

A - Réaction limitée par la diffusion des réactifs dans le solide

Plusieurs auteurs [10] [38] [39] [40] ont proposé des équations mathématiques établies à partir d'hypothèses différentes pour rendre compte de la vitesse de réaction dans ce cas. Mais, seul de MARCO [41] a obtenu une loi très générale. Il suppose que la vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la quantité de solide S_1 restant et à la perméabilité D de la couche de solide S_2 à travers laquelle les réactifs doivent diffuser d'une part, inversement proportionnelle à la couche de solide S_2 d'autre part.

Si α est le degré d'avancement de la réaction cela se traduit par

$$v = - \frac{d(1 - \alpha)}{dt} = \frac{A(1 - \alpha)D}{r_1 - r_2}$$

r_1 est le rayon de la particule S_1 à l'instant initial ($t = 0$)

r_2 est le rayon de la particule S_2 à l'instant t

$r_1 - r_2$ l'épaisseur de la couche S_2 en supposant que la réaction ne donne pas lieu à une variation de volume de la particule solide.

Or $\frac{D}{r_1 - r_2}$, par analogie entre la conduction thermique à l'intérieur d'une sphère et la réaction, est approximativement proportionnelle à $\frac{1}{2\sqrt{t}}$

d'où
$$v = - \frac{d(1 - \alpha)}{dt} = \frac{A B (1 - \alpha)}{2 \sqrt{t}}$$

En intégrant avec la condition limite $\alpha = 0$ pour $t = 0$, on a

$$\log (1 - \alpha) = A B \sqrt{t} = K \sqrt{t}$$

B - Réaction non limitée par la diffusion des réactifs dans le solide
Loi de réaction à l'interface

On suppose que la diffusion du gaz est très grande par rapport à la vitesse de réaction chimique et que cette dernière est proportionnelle à l'aire de l'interface.

Une représentation du phénomène global est difficile mais si nous nous plaçons dans le cas où l'un des processus limite à lui seul la réaction à l'interface, c'est le cas d'une germination rapide qui se produit simultanément entre tous les points de la surface du solide, le processus d'avancement de l'interface sera alors le seul facteur qui limitera la vitesse [42].

L'étude mathématique est alors simple. Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes d'avancement de l'interface en supposant les grains sphériques et en faisant l'hypothèse que la vitesse radiale de déplacement de l'interface est linéaire [43] ou bien que la quantité élémentaire de produit transformé à un instant donné est proportionnelle à la surface du grain à cet instant [10]. On aboutit finalement à la même équation.

LABATON [44] a étudié le phénomène de plus près et propose un modèle cinétique pour rendre compte de la réaction, qui serait, selon lui, du "type à interface sphérique continuellement décroissant".

Soit m_0 la masse d'un grain de rayon r_0 à l'instant initial t_0 reliée à la densité $\varnothing$ par

$$m_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \varnothing$$

La vitesse de perte de masse, à une température donnée, est proportionnelle à la surface du grain

$$\frac{dm}{dt} = K 4 \pi r^2$$

et $\alpha = \frac{\Delta m}{m_0}$ degré d'avancement de la réaction est égal à

$$\frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^3$$

d'où
$$\frac{dm}{dt} = K 4 \pi r_0^2 (1 - \alpha)^{2/3}$$

soit
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 K}{r_0 \varnothing} (1 - \alpha)^{2/3}$$

en intégrant on obtient :

$$(1 - \alpha^{1/3}) = 1 - R' t$$

avec
$$R' = - \frac{K}{r_0 \varnothing}$$

DELMON [42] a étendu ces résultats au cas de grains de forme quelconque mais qui se réduisent homothétiquement à eux-mêmes.

Soit a_0, b_0, c_0 les trois demi-dimensions caractéristiques d'un grain. On suppose que a_0 désigne la plus petite des trois dimensions. Il est commode de poser

$$b_0 = a_0 + \lambda a_0$$

$$c_0 = a_0 + \mu a_0$$

Les paramètres λ et μ ainsi définis caractérisent les rapports qui existent entre les dimensions du grain.

Soit m la masse du réactif non encore transformé à l'instant t et $\varnothing$ la densité du réactif, on a

$$m = \varnothing V$$

Soit Φ le facteur de forme : $V = \Phi a.b.c.$

$$m = \Phi \varnothing = \left[a^3 + a^2 a_0 (\lambda + \mu) + a a_0^2 \lambda \mu \right]$$

α étant le degré d'avancement de la réaction $\alpha = - \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_0 - m}{m_0}$

$$1 - \alpha = \frac{m}{m_0}$$

$$1 - \alpha = \left(\frac{a}{a_0} \right)^3 + \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 (\lambda + \mu) + \left(\frac{a}{a_0} \right) \lambda \mu$$

Dans l'hypothèse où le solide est isotrope, les dimensions a, b, c , s'expriment en fonction du temps de la manière suivante :

$$\begin{aligned} a &= a_0 - K_i t & \text{où } K_i \text{ est la vitesse d'avancement} \\ b &= b_0 - K_i t & \text{de l'interface} \\ c &= c_0 - K_i t \end{aligned}$$

d'où le résultat général dans le cas d'un grain de forme quelconque

$$1 - \alpha = \frac{\left(1 - \frac{K_i t}{a_0} \right)^3 + \left(1 - \frac{K_i t}{a_0} \right)^2 (\lambda + \mu) + \left(1 - \frac{K_i t}{a_0} \right) \lambda \mu}{1 + \lambda + \mu + \lambda \mu}$$

Dans le cas particulier où $\lambda = \mu = 0$ (sphère ou cube) la relation devient

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{K_i}{a_0} t$$

Ce résultat s'étend au cas d'un grain dont les dimensions se réduisent homothétiquement à elles-mêmes pendant la réaction.

La condition pour que la réaction transforme le solide homothétiquement à lui-même s'écrit :

$$\frac{K_i a}{a_0} = \frac{K_i b}{b_0} = \frac{K_i c}{c_0} = K_{rel}$$

K_{rel} est appelé vitesse relative d'avancement des interfaces et on a :

$$\begin{aligned} a &= a_0 - K_i a t = a_0 (1 - K_{rel} t) \\ b &= b_0 - K_i b t = b_0 (1 - K_{rel} t) \\ c &= c_0 - K_i c t = c_0 (1 - K_{rel} t) \end{aligned}$$

d'où
$$V = \Phi abc = \Phi a_0 b_0 c_0 (1 - K_{rel} t)^3$$

La relation que l'on trouve finalement est :

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - K_{rel} t$$

En dérivant l'équation précédente on obtient la relation

$\frac{d\alpha}{dt} = 3 K_{rel} (1 - \alpha)^{2/3}$ et la cinétique est dite d'ordre 2/3. Mais d'après BARRET [45] l'ordre en cinétique hétérogène n'a pas du tout le même sens qu'en cinétique homogène. Il s'agit ici d'une relation purement formelle entre la vitesse et la fraction de réactif encore intacte. Pour éviter toute confusion l'exposant de la quantité $(1 - \alpha)$ sera désigné exclusivement comme l'ordre formel de la réaction hétérogène par rapport à la masse de réactif solide encore intacte.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

GENERALITES SUR LES METHODES MISES EN OEUVRE

Les réactions du fluor sur les composés du neptunium s'effectuent avec variation de la masse de la phase solide. Cette variation de masse se manifeste lors de la formation de l'hexafluorure gazeux et intervient également si dans le premier stade de la réaction il se forme un composé intermédiaire solide de masse différente de celle du produit initial. Pour obtenir le diagramme de variation de masse en fonction du temps nous avons utilisé une balance UGINE-EYRAULT, type B 60, dont le principe de fonctionnement sera exposé.

L'étude de l'adsorption de UF_6 et de NpF_6 sur différents fluorures métalliques doit permettre de trancher entre une adsorption purement physique ou une chimisorption.

Dans le premier cas il est intéressant de déterminer le type d'isotherme et les caractéristiques de la couche formée. Dans l'autre cas il est intéressant de mettre en évidence la structure du complexe.

La méthode que nous avons utilisée pour cette étude est la volumétrie d'adsorption.

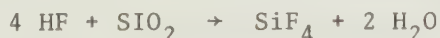
Cette méthode qui a été imposée par la nature de l'hexafluorure de neptunium, composé gazeux, toxique, radioactif et disponible en petite quantité, sera décrite dans le paragraphe réservé à "NEPTUNE".

II.1 - REACTIFS ET PRODUITS UTILISES

Fluor : Il provient des Etablissements UGINE-KUHLMANN (cadre de 10 bouteilles de gaz comprimé sous 6 kg/cm^2) et est garanti pur à 99 %.

C'est un gaz toxique (dose maximale admissible dans l'air d'un local ventilé : 0,1 partie par million [47]) et corrosif.

A température ambiante l'emploi du verre Pyrex est possible pour des essais d'une durée ne dépassant pas 48 heures. Au-delà de ce laps de temps on observe la formation d'un "voile blanc" signalée par NGUYEN-HOANG-NGHI [46] sur les parois, provenant d'une attaque du verre par les traces d'acide fluorhydrique



Les polymères fluorés teflon (polytétrafluoréthylène) et Kel-F (polytri-fluoromonochloréthylène) sont utilisés soit sous forme de joints d'étanchéité, soit sous forme de récipient de stockage, mais leur utilisation est limitée à cause

de leur mauvaise tenue à des températures supérieures à 180°C et à la pression par suite de fluage.

Le cuivre peut être utilisé jusqu'à une température de 200°C.

A haute température l'emploi du verre est exclu, de même que les matériaux classiques comme l'acier inoxydable. Seuls les alliages riches en nickel, comme le monel (alliage cuivre-nickel), résistent à la corrosion. Pour améliorer les caractéristiques techniques des parties métalliques directement en contact avec les agents fluorants on les soumet à un traitement passivant par le fluor qui forme un film de fluorure protecteur qu'il est nécessaire de renouveler après chaque mise à l'air de l'appareillage, par suite de sa détérioration.

Argon : Ce gaz est fourni par la Société L'AIR LIQUIDE (bouteilles de 4 m³). Il est garanti pur à 99,995 %.

Azote : On a utilisé le gaz de qualité R ou S, livré par la Société L'AIR LIQUIDE.

Fluorure de sodium NaF : Il est obtenu à partir du bifluorure NaF, HF, par désorption sous courant d'azote à 400°C. NaF, HF est fabriqué par la Société HARSHAW sous forme de pastilles (de 3 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur). Sa surface spécifique après traitement à l'azote, mesurée par la méthode B.E.T. (BRUNAUER-EMMET-TELLER), est de 0,77 m²/g à ± 5 à 10 %.

Fluorure de magnésium MgF₂ : Il est vendu par PROLABO et pastillé par les Etablissements FEVRIER-DECOISY-CHAMPION. Il contient des traces de stéarate de magnésium que l'on détruit par le fluor à 200°C.

La surface spécifique des différents échantillons a été déterminée par la méthode B.E.T. On a trouvé :

Surface spécifique du MgF ₂ PROLABO	91,7 m ² /g à ± 5 à 10 %
Surface spécifique du MgF ₂ pastillé	56,3 m ² /g à ± 5 à 10 %
Surface spécifique du MgF ₂ pastillé et traité à l'azote	26,4 m ² /g à ± 5 à 10 %
Surface spécifique du MgF ₂ pastillé et traité au fluor	33,0 m ² /g à ± 5 à 10 %

La principale impureté est du fer : 0,0200 ppm.

Alumine corindon : L'alumine électrofondue ou corindon blanc de granulométrie 250 microns provient des Etablissements PELISSIER.

Alumine activée : Elle se présente sous forme de billes et provient des Etablissements UGINE-KUHLMANN.

Neptunium : Il a été utilisé sous forme de métal, de bioxyde et de tétrafluorure.

Neptunium métal 239 : Il est obtenu par irradiation dans la pile "ZOE" de pastilles d'uranium métal appauvri (taux d'appauvrissement 0,4 %).



L'activité du neptunium dans ces pastilles est de l'ordre de 300 µCi, activité suffisante pour son identification par un spectre γ et son dosage par une mesure d'activité.

Bioxyde de neptunium NpO_2 : Il est préparé par calcination de l'oxalate à 550°C . Sa surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. est de $1,25 \pm 0,12 \text{ m}^2/\text{g}$. La granulométrie a été déterminée par tamisage fractionné (tamis AFNOR, module 18, ouverture en mm 0,050).

Tétrafluorure de neptunium NpF_4 : Il provient de la fluoration de NpO_2 par un mélange d'acide fluorhydrique et d'oxygène à 500°C durant huit heures. La surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. est de $1,54 \pm 0,12 \text{ m}^2/\text{g}$. La granulométrie a été déterminée par tamisage fractionné (tamis AFNOR, module 18, ouverture en mm 0,050).

Tous les composés du neptunium ont été fournis par la Section d'Etudes Chimiques Radioactives.

La manipulation du neptunium 237 (émetteur α $T_1 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ a}$) pose un problème important en raison de son activité (dose maximale admissible dans l'air d'un local non ventilé : $2 \cdot 10^{-12}$ microcurie par cm^3 , soit $4 \cdot 10^{-11} \text{ g/cm}^3$ [47]).

L'appareillage destiné à l'étude des composés du neptunium doit être placé à l'intérieur d'une boîte à gants étanche, aux parois en plexiglass, et maintenue en légère dépression par rapport à l'extérieur.

Des filtres à poussières placés sur les sorties des gaz permettent d'éviter une contamination radioactive extérieure.

Les entrées et les sorties des produits et des parties mobiles de l'appareillage se font par l'intermédiaire de sacs en chlorure de polyvinyle soudables. Le travail s'effectue à l'aide de gants en matière caoutchoutée solidaires des parois.

Ce moyen de protection indispensable a l'inconvénient de rendre les manipulations plus difficiles et de multiplier en moyenne par trois leur durée.

II.2 - METHODES D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

a - Conditionnement des échantillons

Le prélèvement de petites quantités de poudre (1 à 3 g) destinée à l'analyse se fait sur la totalité du produit de la réaction préalablement broyé et homogénéisé. Pour éviter les erreurs dues à une hétérogénéité accidentelle du mélange, on prend plusieurs échantillons.

Les analyses d'uranium dans NaF , MgF_2 et alumine, ont été réalisées parallèlement par fluorescence X et par voie chimique.

b - Dosage de l'uranium par fluorescence X

Les dosages sont réalisés avec un appareil PHILIPS dans les conditions suivantes :

La radiation X primaire est fournie par un tube à anode de molybdène dont les raies de fluorescence K ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,709 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 0,713 \text{ \AA}$) se situent dans la discontinuité L_{III} de l'uranium ($\lambda = 0,721 \text{ \AA}$).

On mesure alors l'intensité des raies $L_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 2}$ de fluorescence X de l'uranium ($\lambda_{L\alpha 1} = 0,911 \text{ \AA}$, $\lambda_{L\alpha 2} = 0,923 \text{ \AA}$) à l'aide d'un scintillateur. Dans des conditions géométriques définies, l'uranium peut être ainsi dosé quantitativement sur des matrices de NaF , MgF_2 et Al_2O_3 .

c - Dosage de l'uranium par voie chimique

Le fluorure de sodium et le fluorure de magnésium ont été dissous dans l'acide nitrique. Après élimination des ions fluor les dosages ont été effectués par colorimétrie au dibenzoyl-méthane pour des concentrations d'uranium supérieures à 500 ppm. Pour des concentrations inférieures, ainsi que pour le dosage de l'uranium dans l'alumine après fusion alcaline de celle-ci, on a utilisé la fluorimétrie (précision $\pm 10 \%$).

d - Dosage du neptunium

Le dosage, par spectrométrie gamma, du neptunium-239 en présence d'uranium irradié et des produits de fission, dans les différents solides, a été rendu possible grâce à l'utilisation d'un détecteur Ge-Li (20 cm^3). Le spectre du ^{239}Np est représenté sur la figure 1. Le dosage du neptunium se fait par intégration du pic à 278 keV.

Le dosage du neptunium-237 est réalisé par une mesure de l'activité α à l'aide d'un scintillateur au sulfure de zinc associé à un photomultiplicateur.

e - Diagrammes de diffraction X de poudre

Ces diagrammes sont réalisés :

- Soit par la méthode DEBYE-SCHERRER. L'appareil utilisé comporte une chambre photographique PHILIPS de 114 mm de diamètre. L'anticathode est en cuivre (la raie K_{α} a une longueur d'onde de 1,54 Å).

- Soit par la méthode du diffractomètre. L'appareillage possède un goniomètre PHILIPS. L'anticathode est également en cuivre.

II.3 - THERMOGRAVIMETRIE

1 - Description de l'appareillage

La thermobalance UGINE-EYRAULT, type B 60, utilisée (figures 2 - 3) permet par équilibrage électromagnétique des variations de masse, d'obtenir une réponse linéaire et l'emploi d'un appareil potentiométrique enregistreur fournit directement les diagrammes thermogravimétriques.

Elle se compose essentiellement d'un coffre qui renferme les mécanismes de précision (fléau, couteaux, cavaliers, etc...) et d'un tube laboratoire à l'intérieur duquel est suspendu un fil en nickel servant à la suspension d'une nacelle en monel (figure 4).

Afin de protéger le coffre de la corrosion un contre-courant de gaz inerte s'oppose à la montée du fluor. Le débit de ce contre-courant est égal à celui du fluor.

La partie supérieure du tube laboratoire, comme le montre la figure 5, comporte deux diaphragmes constitués par des pièces cylindriques en monel de 20 mm de long, percées axialement à 4 mm de diamètre. Elles sont disposées de part et d'autres de la sortie commune des gaz pour éviter toute diffusion du fluor vers le coffre ou du gaz inerte vers la nacelle, figure 3.

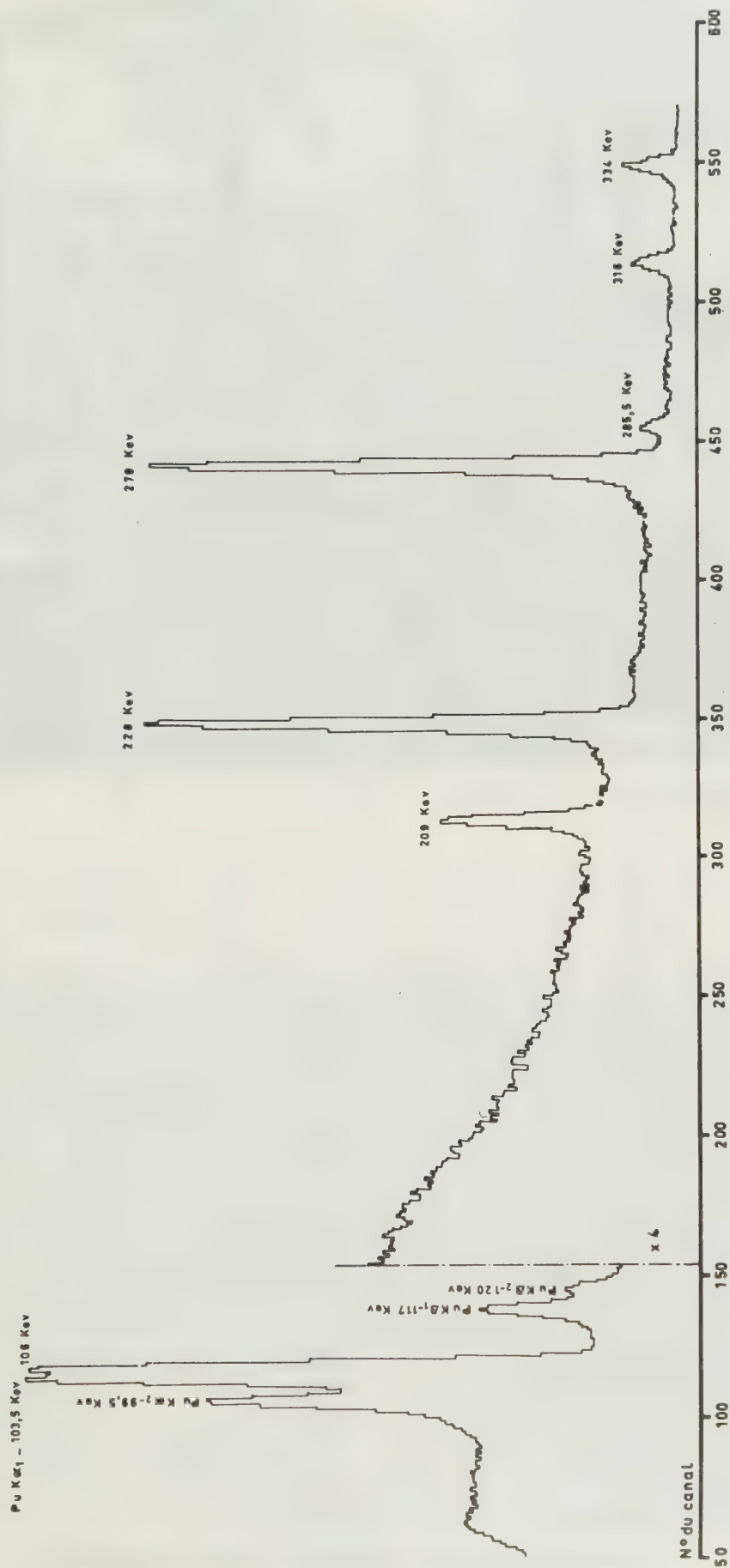


Figure 1 : Spectre du ^{239}Np - Détecteur Ge-Li (20 cm^3)

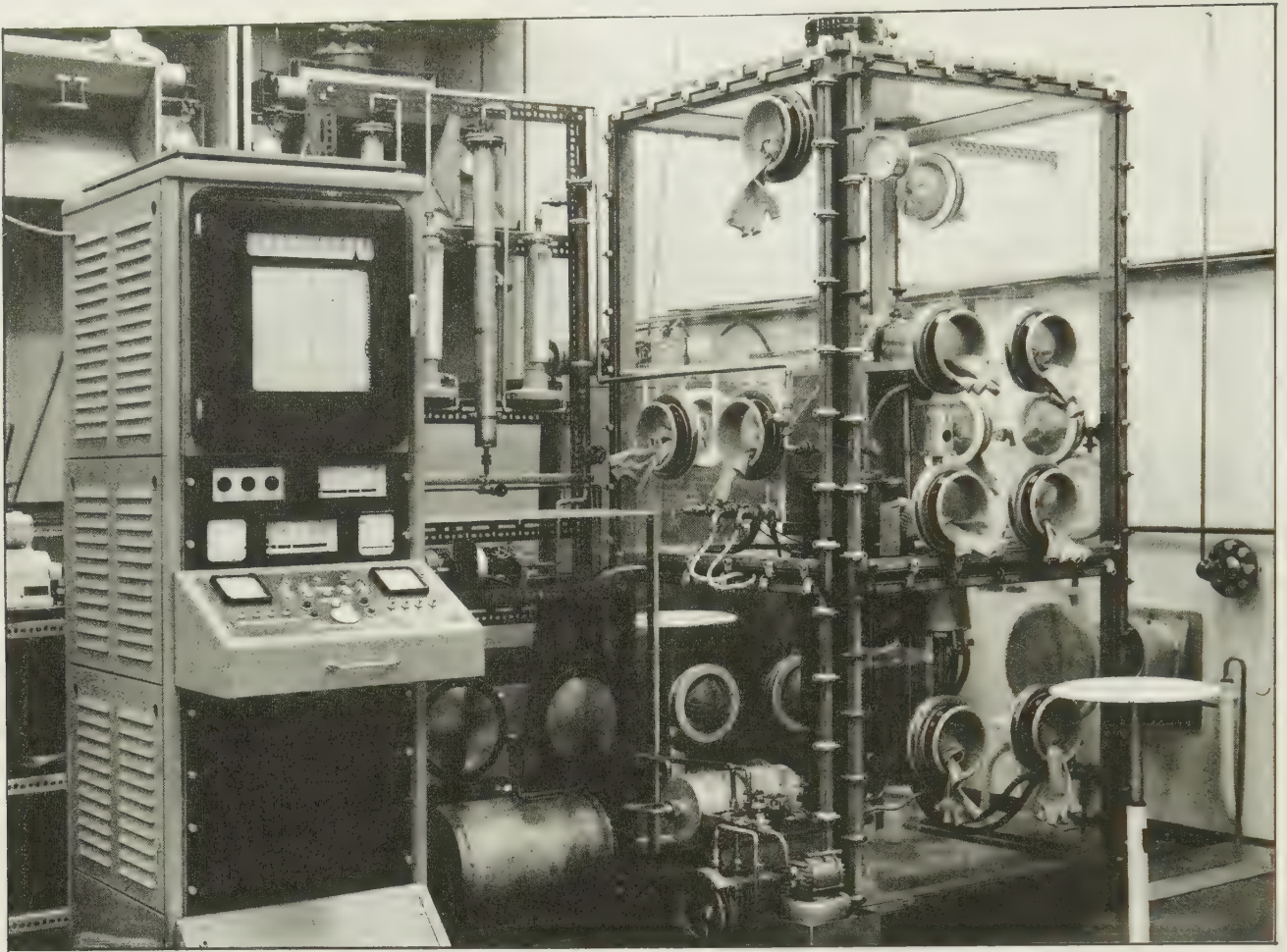


Figure 2 : Vue d'ensemble - Thermobalance "actif"

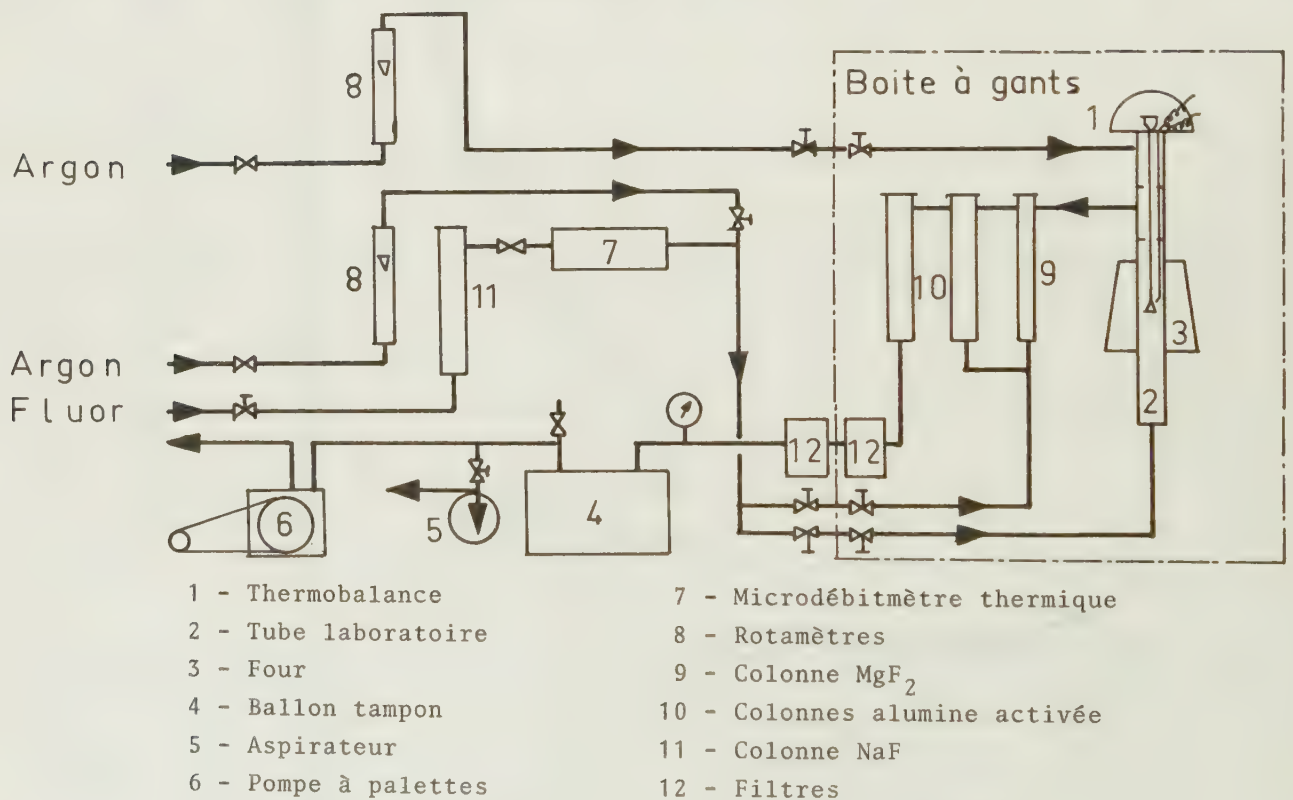


Figure 3 : Schéma de principe de l'appareillage (thermobalance)

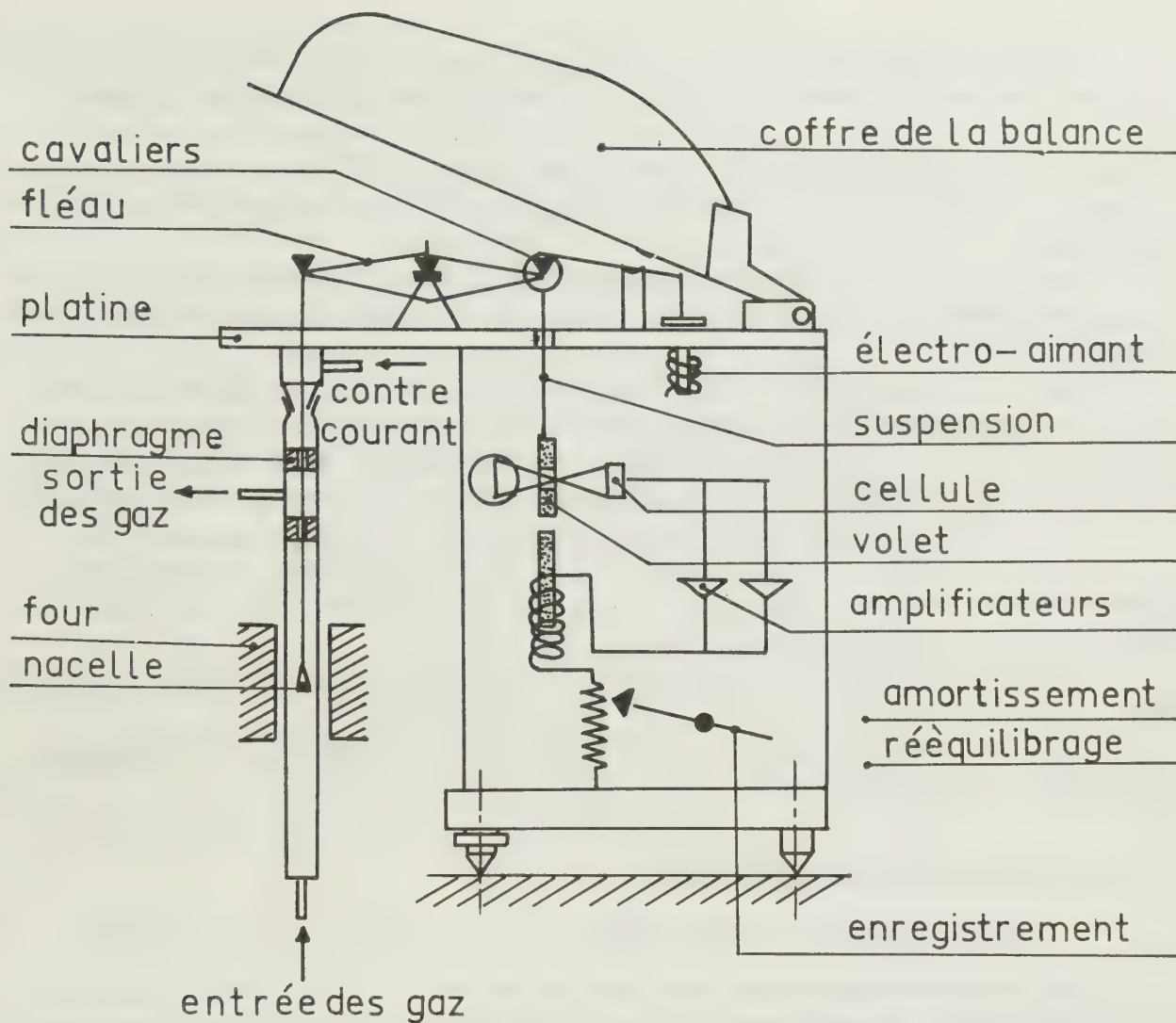


Figure 4 : Schéma général de la thermobalance et dispositif de protection par contre-courant



Figure 5 : Tube laboratoire (thermobalance)

Ces diaphragmes ont été calculés en utilisant la formule de GILLILAND [18] qui permet d'obtenir la vitesse de diffusion d'un gaz dans l'autre par un passage.

La partie médiane du tube laboratoire, zone dans laquelle se déplace la nacelle, est maintenue à température désirée à moins d'un degré près, durant toute la durée de la réaction, par un four électrique à résistance régulé par un système électronique.

Un thermocouple est placé à l'intérieur du tube à quelques millimètres au-dessus de l'échantillon solide, ce qui permet l'enregistrement en continu de la température.

Les perturbations provoquées par des variations de débit du courant de fluor qui se traduirait par une déformation du diagramme sont évitées par l'utilisation d'une vanne de réglage très précise et par la mise en place sur le circuit d'un ballon-tampon qui amortit les à-coups provoqués par le système d'aspiration.

A sa sortie le tube laboratoire est relié à une colonne contenant le MgF_2 nécessaire à piéger le NpF_6 formé au cours de la fluoration et à une colonne d'alumine activée destinée à "brûler" le fluor en excès. En fin de circuit une pompe à palettes permet de faire le vide.

Un compresseur, type MARION, permet de maintenir l'appareillage sous une légère dépression.

Une baie rassemble les parties électriques et électroniques de commande, de régulation et d'enregistrement.

2 - Description d'une expérience type

A - Conditionnement de l'échantillon

Le souci de reproductibilité dans les résultats et leur extrapolation à l'échelle industrielle nous a conduit à prendre un certain nombre de précautions expérimentales.

Le prélèvement des échantillons destinés aux différents essais s'est effectué sur une quantité de solide préparé en une seule fois dans le but de conserver une structure physique identique et une même surface spécifique.

La granulométrie a été soigneusement déterminée au moyen d'un tamisage fractionné (tamis AFNOR). Des essais préliminaires nous ont montré que celle-ci a une influence effective sur la vitesse de réaction. Un grain étant constitué par une agglomération, plus ou moins résistante, de nombreux autres petits grains, due sans doute à un phénomène de frittage. L'accessibilité du gaz à la surface d'un grain situé à l'intérieur de l'agglomérat est rendue plus difficile. Plus le grain sera gros, plus ce phénomène prendra de l'importance et se traduira par une vitesse de réaction plus lente.

La répartition de la poudre sur toute la surface de la nacelle est réalisée par vibration de manière à ne former qu'une seule couche de grains la plus uniforme possible afin d'éliminer l'effet de diffusion à travers les espaces intergranulaires.

B - Essai proprement dit

L'échantillon dont la masse est comprise entre 30 et 40 mg est mis dans la nacelle circulaire. Celle-ci est placée dans le tube laboratoire et reliée au

fléau par un fil de suspension en nickel de 0,1 mm de diamètre. Un thermocouple est placé à l'intérieur du tube de telle sorte que la soudure chaude se trouve juste au-dessus de l'échantillon.

Le tube laboratoire est fermé, l'appareillage mis sous vide par l'intermédiaire de la pompe à palettes. Lorsque le vide primaire est atteint, la pompe à palettes est arrêtée, l'appareillage est rempli de gaz inerte. Après mise en route de l'aspiration et réglage de la pression à 740 mm de mercure environ au moyen d'une vanne d'entrée d'air, le débit de contre-courant de protection est fixé à une valeur comprise entre 10 et 20 l/h. Le four est mis en marche. Lorsque la température désirée est atteinte, on ouvre la vanne de fluor et, suivant les essais, la vanne d'argon servant à la dilution du fluor. L'essai terminé, l'arrivée de fluor est fermée, le four éteint. Un balayage et la mise sous vide permettent d'éliminer rapidement toute trace de fluor dans l'installation.

II.4 - VOLUMETRIE D'ADSORPTION

Cette partie est consacrée à l'étude de l'adsorption de l'hexafluorure de neptunium et d'uranium sur différents fluorures métalliques.

Elle a été réalisée dans une installation dont la conception est toujours dictée par une technologie spéciale nécessaire à la manipulation de produits fluorés et radioactifs et compte tenu des différents schémas possibles par l'utilisation d'un montage aisément modifiable (figures 6 et 7).

1 - Description de l'appareillage "Neptune"

L'intérêt pratique d'utiliser un appareillage aisément modifiable nous a conduit à adopter un montage réalisé à l'aide d'un système de "modules" interchangeables (figure 8). Les "modules" sont constitués par des cadres en tubes inox sur lesquels viennent se fixer les différents appareils et leurs accessoires. La réalisation de chaque module a été simplifiée par l'utilisation d'éléments standards, tels que : vannes, té, coudes, croix, pots, colonnes en monel.

Deux types de vannes furent employés, des vannes d'isolement à soufflet monel et clapet téflon (SOCOMECO) ou aluminium (ESU) et des vannes aiguilles de réglage siège téflon (DAM) qui permettent d'obtenir de faibles débits.

Ces divers éléments sont raccordés entre eux, soit par des joints coniques en cuivre serrés entre deux embouts par un écrou (BETRI), soit par des joints plats serrés entre deux brides à couteaux (ESU).

Tous les appareils sont reliés à une ligne de transport principal au moyen de vannes permettant soit de les isoler, soit de les mettre en communication, soit enfin de les placer sur la ligne de transport.

Toute l'installation est placée dans une boîte à gants et se divise en quatre parties principales :

- A - L'ensemble fluoration adsorption-désorption
- B - L'ensemble rampe d'étude
- C - L'ensemble de vide
- D - L'ensemble d'analyse en ligne.



Figure 6 : "NEPTUNE" - Vue d'ensemble

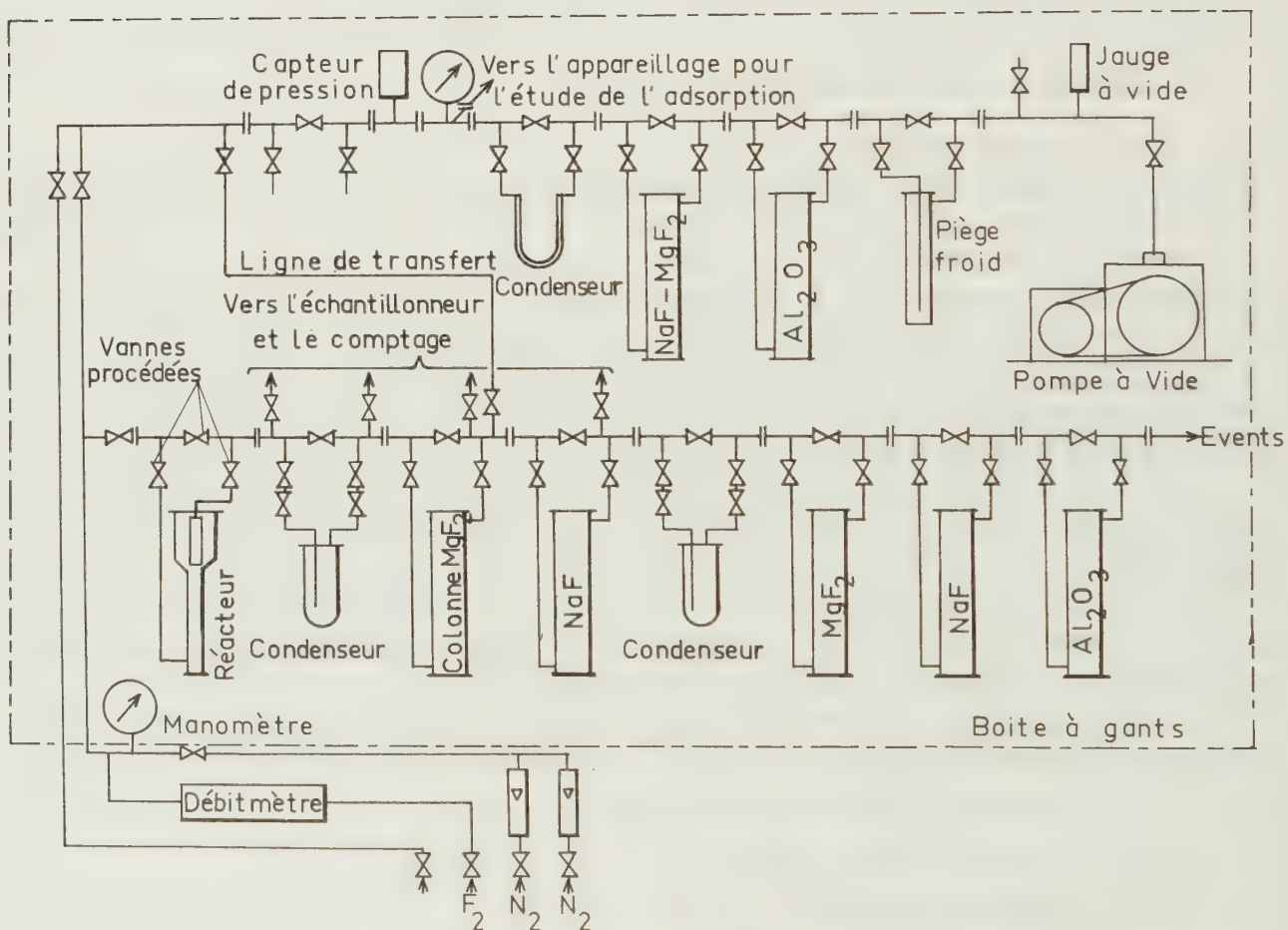


Figure 7 : "NEPTUNE" - Schéma général

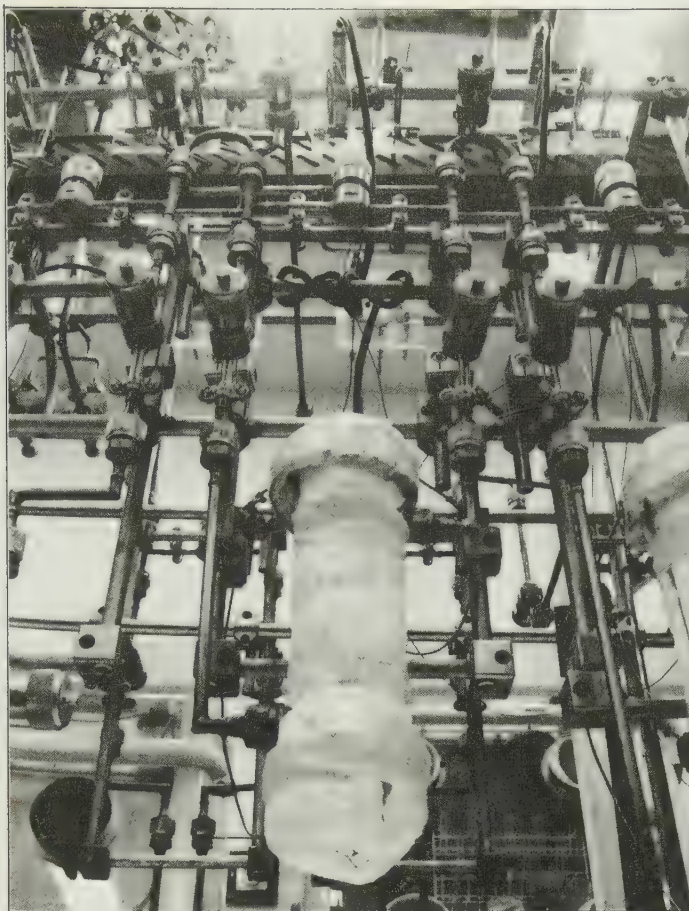


Figure 8 : "NEPTUNE" - Vue d'un module

A - L'ensemble fluoruration adsorption-désorption comprend : (figure 9)

a - Un réacteur en monel constitué d'une chambre de réaction (tube cylindrique de 20 mm de diamètre et de 130 mm de hauteur) comportant à sa partie inférieure une grille annulaire de fluidisation percée de trous de 1 mm. A sa partie supérieure une chambre d'expansion (tube cylindrique de 60 mm de diamètre et de 140 mm de hauteur). Les deux parties sont raccordées par un tronc de cône de 5 cm de hauteur.

Le chauffage des parties inférieures et supérieures se fait par éléments blindés "thermocoax" indépendants. Le chauffage est commandé par un thermocouple plongeant dans le lit.

Le lit est constitué par 80 g de corindon blanc de 0,250 mm environ de diamètre.

Les gaz avant la sortie du réacteur traversent :

b - une bougie filtrante en nickel fritté (classe 03).

c - deux condenseurs en monel (pots cylindriques de 56 mm de diamètre et de 120 mm de hauteur) fermés à la partie supérieure par deux brides à couteaux et pouvant être refroidis par un mélange de trichloréthylène + carboglace.

d - une série de colonnes en monel destinées à différents adsorbants (tubes cylindriques de 20 mm de diamètre et de 200 mm de hauteur ou 30 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur) fermés aux deux extrémités par des brides à couteaux permettant un remplissage et une vidange faciles. Chaque colonne peut être chauffée

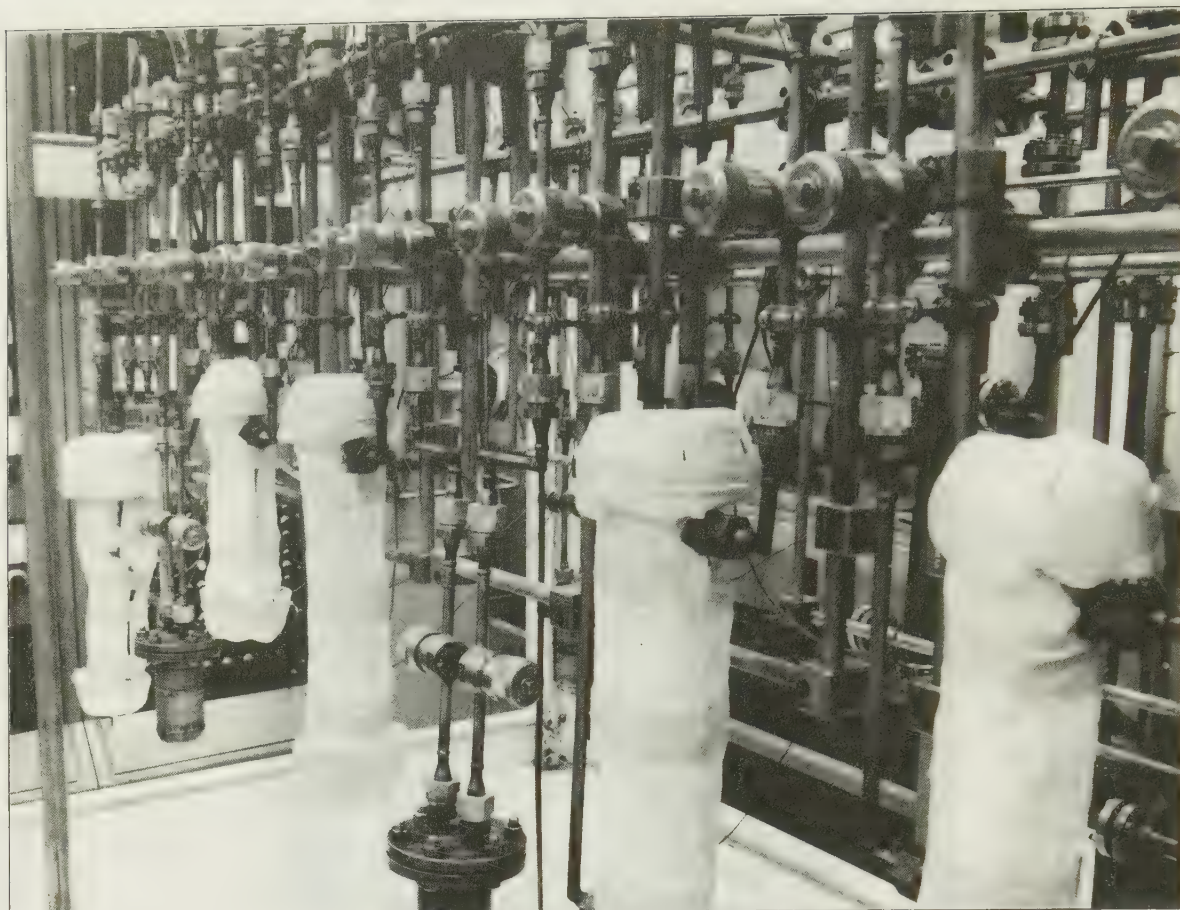


Figure 9 : "NEPTUNE" - Ligne de fluoration

par un élément blindé "thermocoax". Le contrôle de température se fait au moyen de thermocouples placés au bas, au milieu et en haut de la colonne.

e - une colonne en monel, (tube cylindrique de 50 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur), remplie d'alumine activée pour la destruction du fluor.

Le contrôle des débits des différents gaz se fait au moyen d'appareils de mesure appropriés, pour le fluor l'indication est fournie par un microdébitmètre thermique DAM U 55, pour l'azote par un rotamètre 0-300 l/h.

B - Ensemble rampe d'étude (figure 10)

La méthode que nous avons choisie pour aborder le problème de l'adsorption d'un gaz fluorant, radioactif et disponible en très petite quantité est celle de la volumétrie d'adsorption.

La réalisation d'une telle installation est obligatoirement différente de celle prévue pour un fonctionnement en atmosphère neutre et inactive.

L'appareil est schématisé figure 11 et comprend :

a - une enceinte de faible volume (20 cm^3) dans laquelle se fait le prélèvement de gaz.

b - un manomètre différentiel à membrane, type 440 Hd 0-100 mbar, qui permet d'enregistrer en continu les variations de pression.

c - une chambre réactionnelle de très faible volume (5 cm^3) isolée du reste au moyen d'une vanne pendant l'échantillonnage des gaz et mise en communication durant la réaction.

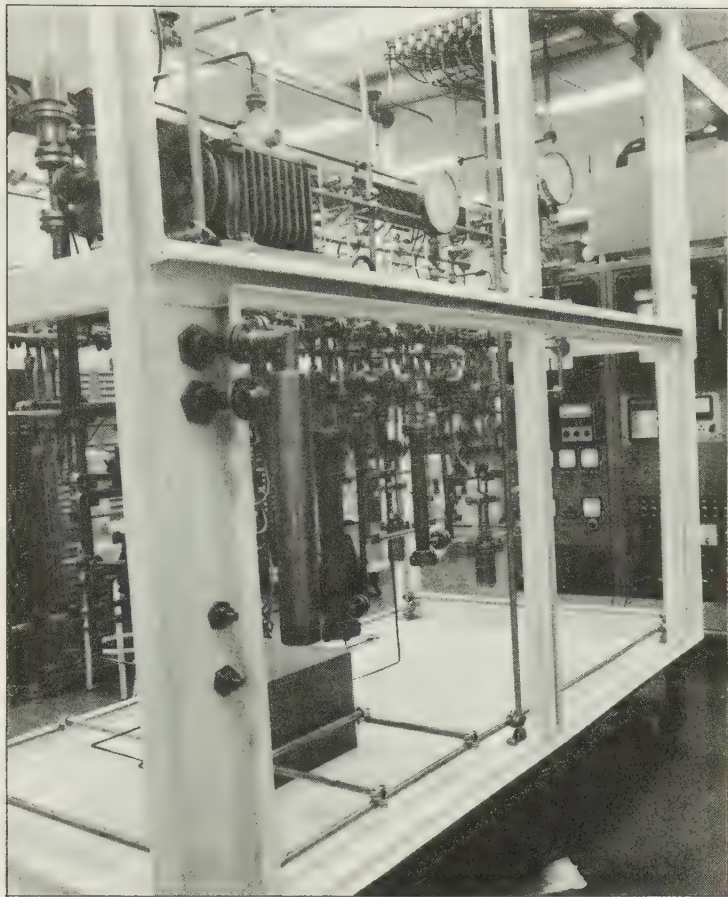


Figure 10 : "NEPTUNE" - Rampe d'étude et ligne de vide

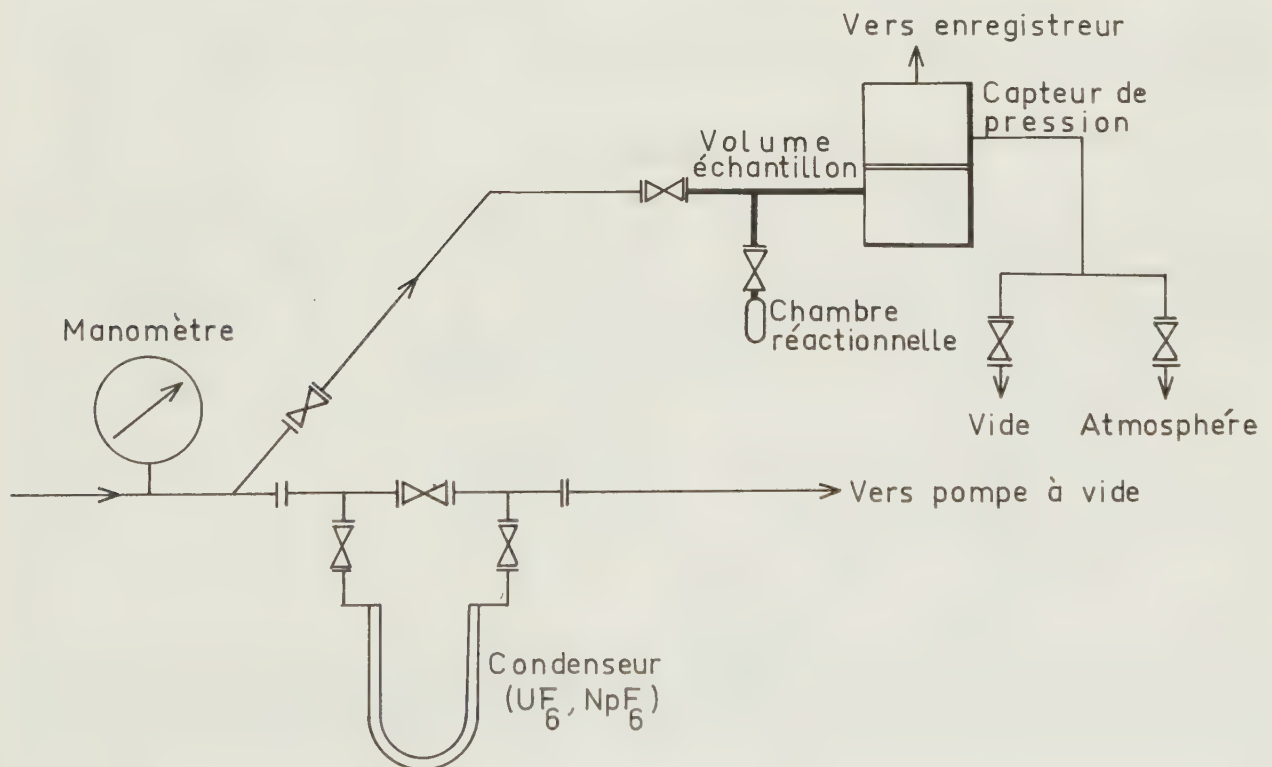


Figure 11 : Schéma de l'appareillage pour l'étude de l'adsorption de UF₆ et de NpF₆ sur fluorures métalliques

Elle peut être chauffée à différentes températures par un cordon chauffant. Dans ce cas le gaz est introduit sur le solide préalablement porté à la température choisie. L'incertitude sur l'instant initial est de l'ordre de trois à quatre secondes.

Tous les volumes étant connus et les pressions mesurées à chaque instant, les quantités de gaz échantillonnées ou adsorbées peuvent être déterminées par la relation $n = \frac{P V}{R T}$.

C - L'ensemble de vide

Le groupe de vide est classique et comprend :

- a - Une pompe primaire à palettes
- b - Une colonne de garde contenant MgF_2
- c - Une colonne d'alumine activée
- d - Un piège froid
- e - Un système de mesure de vide.

D - L'ensemble d'analyse en ligne

Cet ensemble (figures 12 et 13) permettra, par l'intermédiaire d'un système de dérivation approprié, un prélèvement variable et mesurable du courant gazeux principal. Les fluorures hydrolysés dans la chambre de filtration se déposeront sur des disques de papier filtre sur lesquels on pourra faire une mesure d'activité.

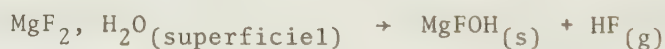
2 - Description d'une expérience type

La description de la manipulation qui fait l'objet de ce paragraphe a été effectuée en utilisant l'ensemble Rampe d'étude - Groupe de vide.

A - Prétraitement des différents adsorbants

Le prétraitement des pastilles de fluorure de sodium et de magnésium consiste en un balayage sous azote sec à 200°C pendant deux heures, suivi d'une fluoration par le fluor à 150°C pendant deux heures. Il est nécessaire pour fluorer les impuretés et éliminer la majeure partie de l'eau adsorbée. Ce prétraitement est complété avant chaque essai par un dégazage poussé.

L'hydrolyse de MgF_2 se fait, d'après MESSIER [49], suivant le mécanisme



La chimisorption de l'eau constitue une étape importante dans le mécanisme de l'hydrolyse. Or, l'eau chimisorbée peut réagir durant le dégazage sous vide et former un oxyde superficiel, ce qui expliquerait la formation de traces de HF observées au cours de la réaction.

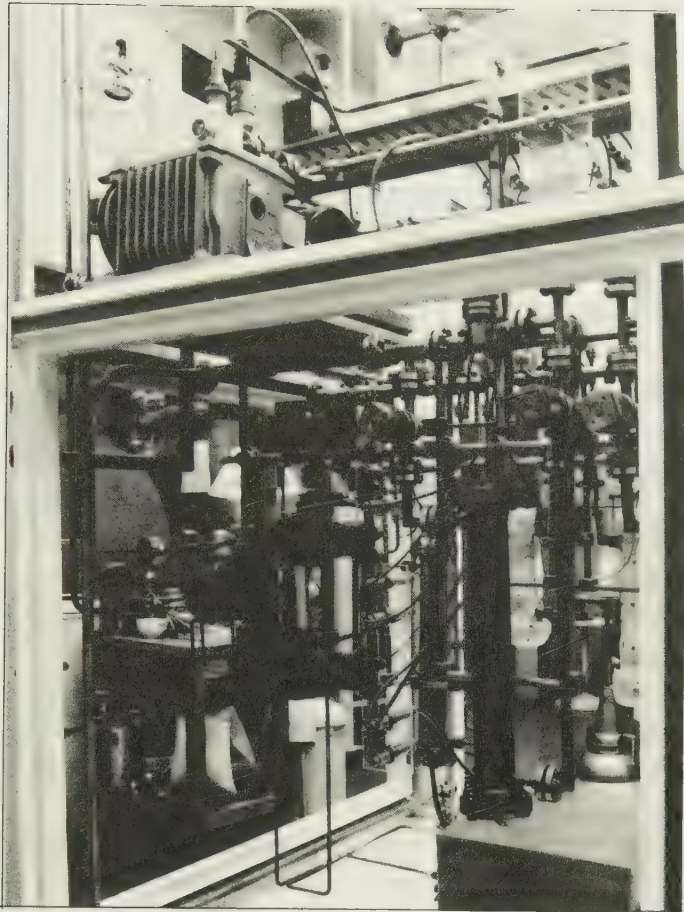


Figure 12 : "NEPTUNE" - Système d'échantillonnage en "ligne"
Vannes de prélèvement et volumes échantillon

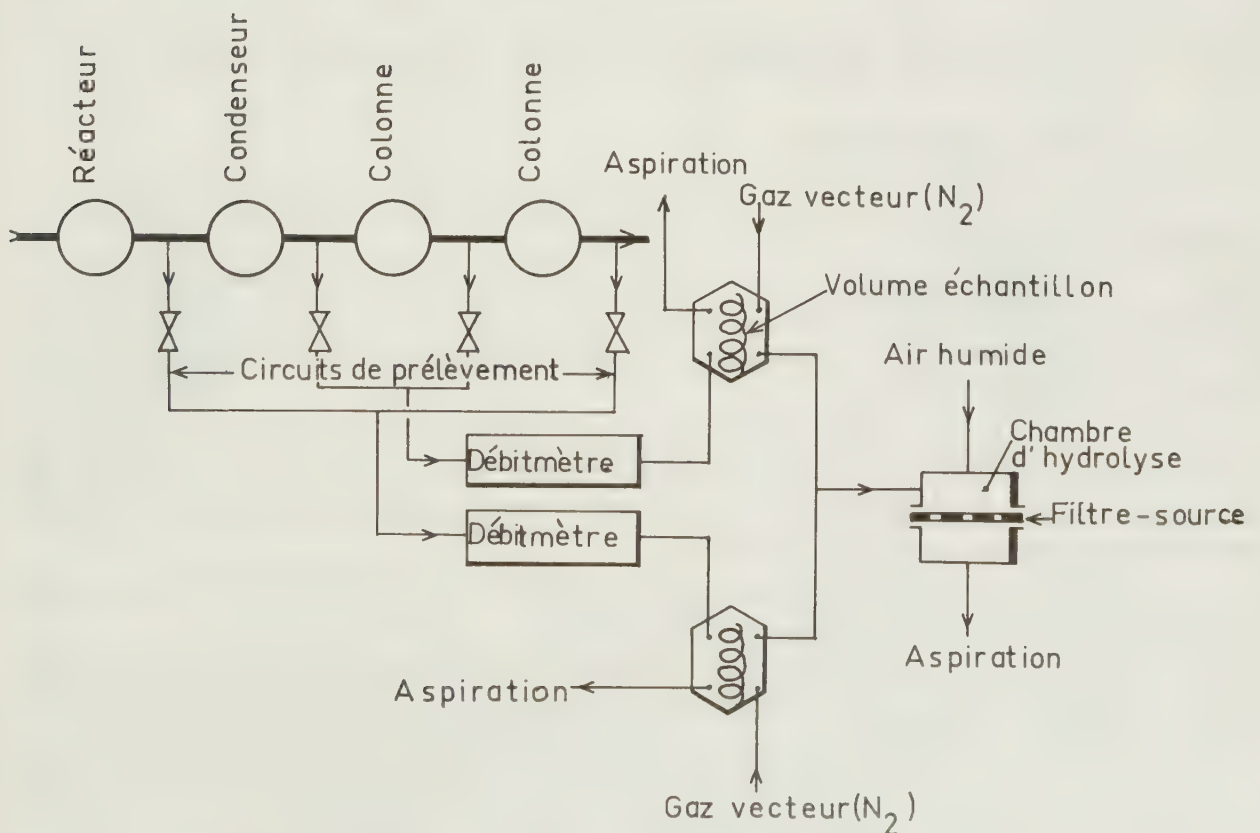


Figure 13 : "NEPTUNE" - Système d'échantillonnage "en ligne"

B - Essai I proprement dit

La prise échantillon de MgF_2 ou de NaF pesée au moyen d'une balance analytique de précision est placée dans la chambre réactionnelle de volume V_1 et isolée durant le remplissage du reste de l'enceinte de volume V_0 . Une fois la pression stabilisée on ouvre la vanne d'isolement de la chambre réactionnelle et on enregistre les variations de pression.

Il est facile de calculer la masse de gaz contenue dans le volume V_0 sous une pression P_0 et la valeur que doit prendre la pression par détente dans le volume libre (V_1) de la chambre réactionnelle qui recèle l'adsorbant.

La quantité adsorbée sera définie à l'aide de la différence entre la pression expérimentale lue à l'équilibre et la pression résultant de P_0 dans ($V_0 + V_1$).

L'isotherme d'adsorption sera donc construite par points, chaque point résultant d'une variation de pression ou masse correspondante.

- Dans certains cas la radioactivité des produits utilisés (hexafluorures d'uranium et de neptunium) a permis la détermination directe d'isothermes d'adsorption par mesure de l'activité résultante.

- Dans le cas de l'adsorption de UF_6 sur MgF_2 nous avons fait également appel aux techniques de la spectrophotométrie infrarouge comme moyen de détermination de UF_6 . Ce dernier présentant de nombreuses raies d'adsorption dans le domaine $2,5 \mu$ à 25μ .

La cellule infrarouge (figure 14) destinée aux différents essais était équipée de fenêtres en fluorine dont nous obtenons l'étanchéité par écrasement d'un joint téflon sur une portée conique.

Elle comportait deux entrées permettant son raccordement d'une part à notre rampe de distribution de UF_6 , d'autre part à la chambre réactionnelle contenant l'adsorbant. Les quantités de UF_6 adsorbées étaient déterminées par les variations d'adsorption de UF_6 dans l'infrarouge à une longueur d'onde donnée.

C - Essai II proprement dit

Les essais de cette catégorie sont réalisés dans l'ensemble fluoration - adsorption - désorption.

Les pastilles de NaF ou de MgF_2 sont prétraitées de la même manière que dans l'essai n°I.

Pour l'étude de l'adsorption et de la désorption de UF_6 sur MgF_2 on procède de la manière suivante :

On fluore une charge de UF_4 dans le réacteur à lit fluidisé. L'hexafluorure issu du réacteur passe à travers une colonne de MgF_2 , puis une colonne de NaF . En fin de circuit nous possédons deux autres colonnes identiques capables d'arrêter les fuites provenant de ces premières.

L'étude de la séparation de NpF_6 de UF_6 au moyen des cycles d'adsorption-désorption se fait d'après le protocole suivant :

La pastille, d'uranium irradié, est fluorée dans le réacteur. Les co-courants de UF_6 et de NpF_6 issus du réacteur passent, suivant l'étude que nous voulons faire, à travers une série de colonnes contenant les différents adsorbants.

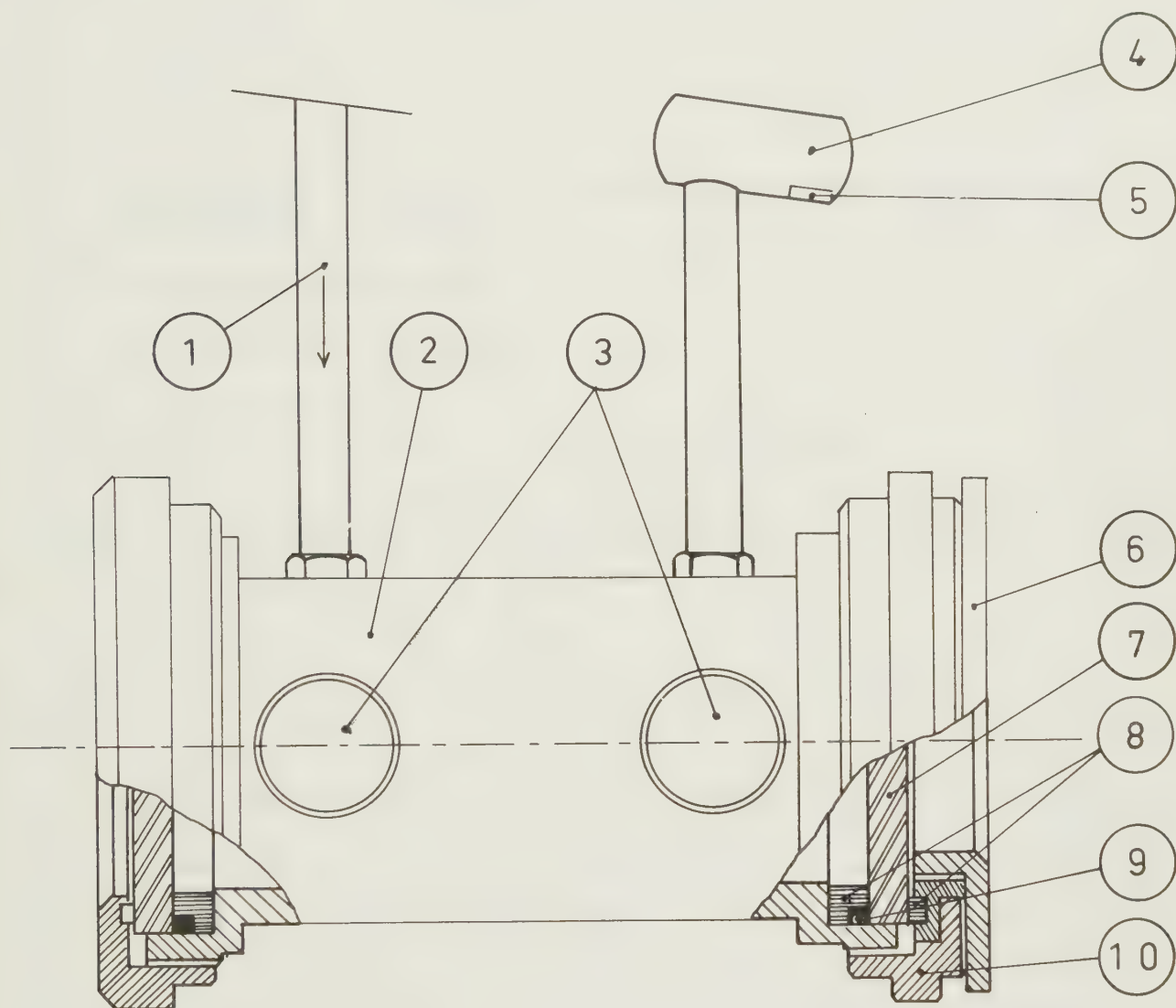
Pour l'étude de l'adsorption-désorption de NpF_6 avec MgF_2 , on adoptera la disposition représentée par le schéma

Réacteur MgF_2 NaF MgF_2 NaF Al_2O_3 événements.

Pour l'étude de l'adsorption-désorption de NpF_6 avec NaF , on adoptera la disposition représentée par le schéma

Réacteur MgF_2 MgF_2 NaF MgF_2 Al_2O_3 évents.

Après chaque essai les colonnes sont vidées de leur contenu, les pastilles sont finement broyées et la poudre obtenue après une soigneuse homogénéisation est envoyée à l'analyse.



- 1 - Arrivée des gaz
- 2 - Corps de cellule
- 3 - Vannes d'arrêt
- 4 - Chambre réactionnelle
- 5 - Echantillon adsorbant

- 6 - Plaquette de fixation
- 7 - Fenêtre en fluorine
- 8 - Joints téflon
- 9 - Joint torique D.F. 200
- 10 - Bague de serrage

Figure 14 : Cellule d'analyse infrarouge

Chapitre III

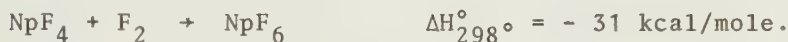
RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 - MECANISMES ET CINETIQUE DES REACTIONS DU FLUOR SUR LE TETRAFLUORURE ET LE BIOXYDE DE NEPTUNIUM

1 - Tétrafluorure de neptunium

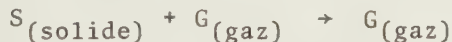
A - Cinétique de la réaction

La réaction s'écrit



Les différents enregistrements de la perte de masse en fonction du temps (figures 15 et 16) présentent tous une allure sigmoïde.

La cinétique de ce type de réaction :



peut être exprimée par l'équation mathématique établie au chapitre I

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - k_{\text{rel}} t$$

En traçant les courbes (figure 17) que nous appellerons transformées et qui représentent $(1 - \alpha)^{1/3}$ en fonction du temps, nous constatons que ce sont des droites. La réaction suit donc la loi considérée, celle de "l'attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon". Les pentes des droites obtenues fournissent les valeurs de k_{rel} ou vitesse relative interfaciale.

Nous avons constaté avec ce schéma cinétique certains écarts à la fin de la réaction que nous expliquons par le fait qu'il reste très peu de produit solide dans la nacelle et la mesure devient imprécise. Ces écarts restent toujours de très faible importance.

B - Mécanisme de la réaction

Dans le domaine de température que nous avons étudié (270°C à 415°C) nous n'avons jamais observé d'augmentation de la masse du produit initial, ni une déformation de la courbe d'enregistrement thermogravimétrique. Comme par ailleurs la réaction suit la loi d'Arrhénius, il est permis de supposer que dans les conditions expérimentales de notre étude la réaction s'effectue en une seule étape sans formation de fluorures intermédiaires.

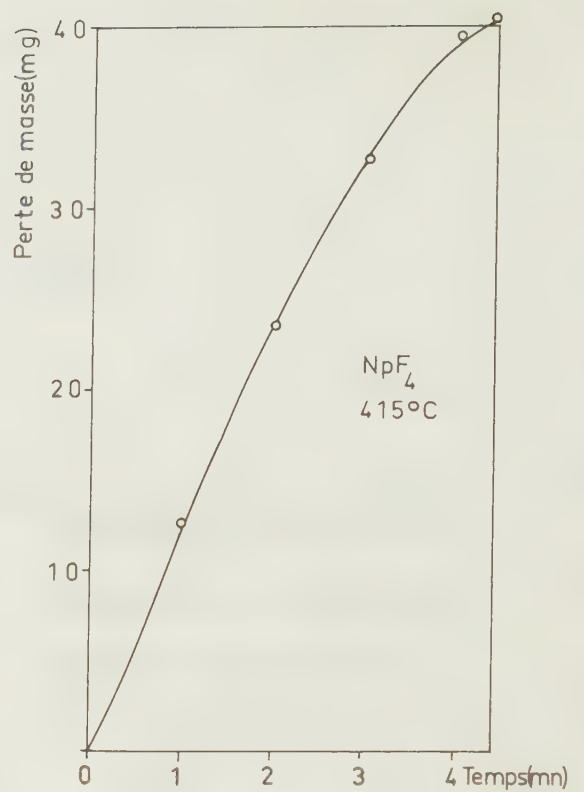
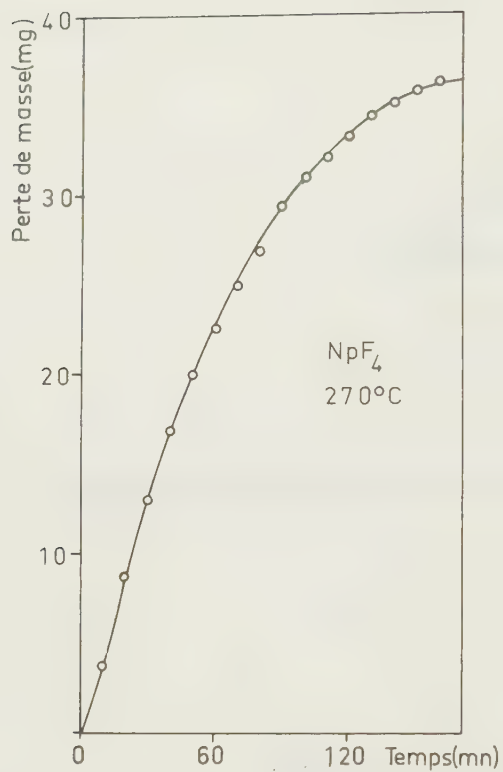


Figure 15 : Diagrammes thermogravimétriques de la fluoration de NpF_4 par le fluor

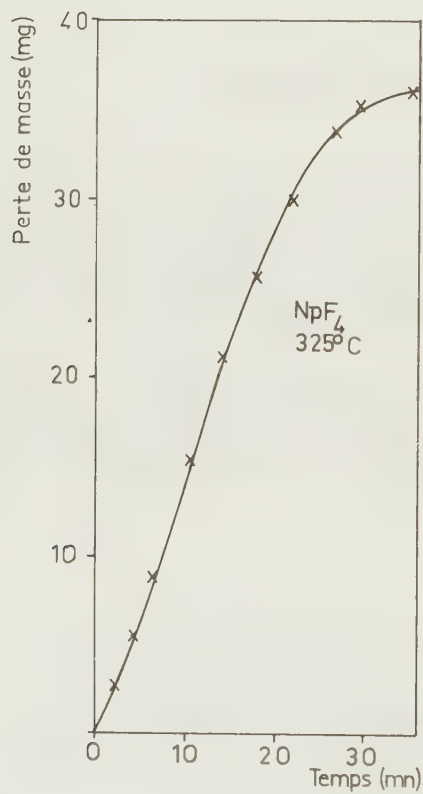


Figure 16 : Diagramme thermogravimétrique

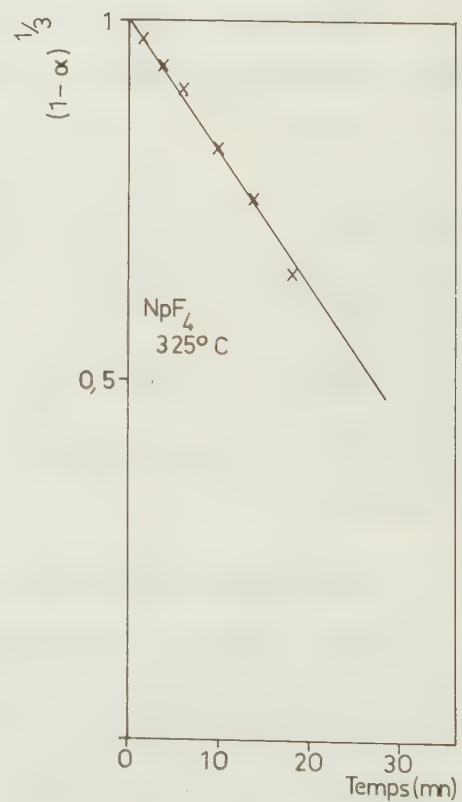


Figure 17 : Courbe transformée

C - Influence de la température

Le tableau I et la figure 18 donnent les valeurs de k_{rel} , vitesse relative d'avancement des interfaces, obtenues à diverses températures.

Tableau I

Température (°C)	270	300	325	350	380	415
$\frac{10^3}{T}$ (°K ⁻¹)	1,84	1,745	1,675	1,605	1,53	1,47
$K_{rel} \cdot 10^2$ (mn ⁻¹)	0,02	0,05	0,10	0,20	0,45	0,87

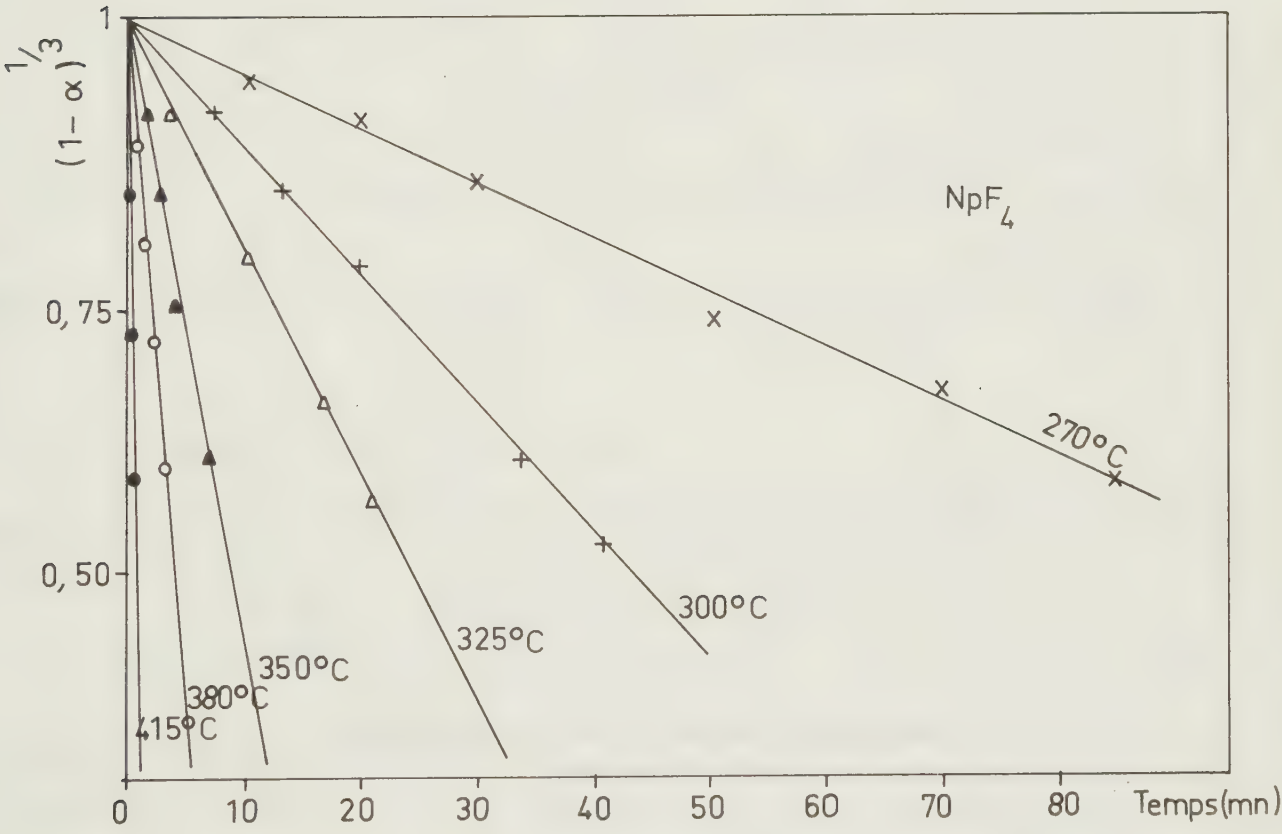


Figure 18 : Courbes transformées

La température de 270°C ne représente pas la température d'initiation de la réaction mais seulement la température suffisante pour suivre la réaction avec le système utilisé. Il est probable qu'au-dessous de 270°C la réaction a lieu. Pour des températures supérieures à 415°C les réactions deviennent très rapides et il est assez difficile de les suivre par thermogravimétrie.

En portant sur un graphique, en ordonnée le logarithme décimal de $K_{rel} \cdot 10^2$ et en abscisse $\frac{10^3}{T}$, nous obtenons la droite d'Arrhénius dont la pente donne l'énergie d'activation (figure 19).

Cette énergie expérimentale d'activation est de $20 \pm 0,5$ kcal/mole.

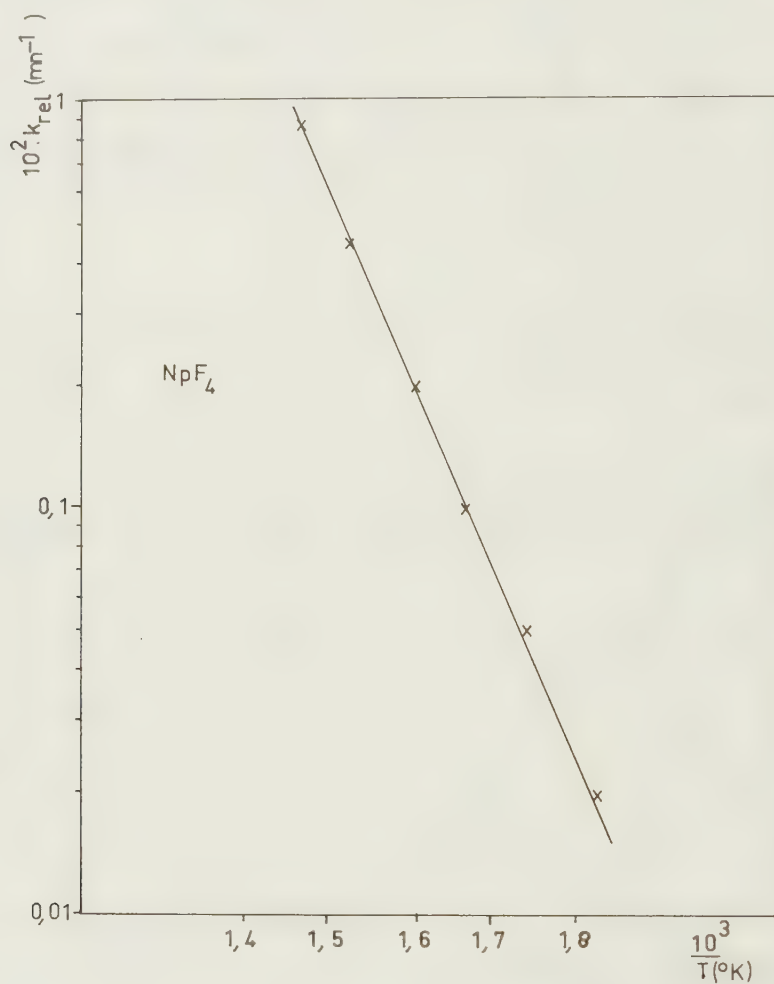


Figure 19 : Influence de la température

D - Influence de la concentration en fluor

L'étude de l'influence de la concentration en fluor sur la vitesse de réaction a été réalisée pour trois valeurs différentes (33 % - 50 % - 100 % en volume). Les concentrations désirées ont été obtenues en diluant le fluor par de l'argon mais en conservant le débit total constant.

Les essais ont eu lieu à différentes températures et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II

Température (°C)	Concentration ou pression partielle de fluor en %		
	33 % $k_{rel} \cdot 10^2$ (mn ⁻¹)	50 % $k_{rel} \cdot 10^2$ (mn ⁻¹)	100 % $k_{rel} \cdot 10^2$ (mn ⁻¹)
300	0,05	0,08	0,16
325	0,10	0,16	0,29
350	0,20	0,34	0,59

L'examen, soit des courbes (figure 20), soit du graphique (figure 21) représentant les droites d'Arrhénius à différentes concentrations, qui sont parallèles entre elles, permet de conclure que la vitesse relative d'avancement de la réaction est une fonction linéaire de la concentration ou pression de fluor.

Le résultat observé s'explique de la manière suivante. Lorsque le fluor est dilué par de l'argon dans une certaine proportion, la surface de contact utile entre le fluor et le solide est diminuée dans les mêmes proportions. La vitesse de réaction qui est proportionnelle à la surface [10] est modifiée de la même façon.

La vitesse relative d'avancement peut être exprimée en fonction de la température et de la pression partielle de fluor par une équation de la forme

$$k_{rel} = (\beta + \gamma T + \delta T^2) P$$

T : température absolue en °K

P : pression partielle en atmosphère.

Les données expérimentales ont permis d'attribuer aux différents coefficients des valeurs numériques et d'obtenir l'expression suivante pour k_{rel}

$$k_{rel} = (40,65 - 0,144 T + 1,28 \cdot 10^{-4} T^2) P$$

E - Influence de la vitesse de passage des gaz

L'étude de l'influence de la vitesse de passage des gaz sur la vitesse de réaction a été réalisée pour quatre vitesses différentes de passage de gaz à une température de 325°C et pour une concentration de 50 % en volume de fluor.

Tableau III

Vitesse de passage des gaz en cm/s	0,865	1,040	1,300	1,730
$k_{rel} \cdot 10^2$ (mn ⁻¹)	0,16	0,14	0,12	0,11

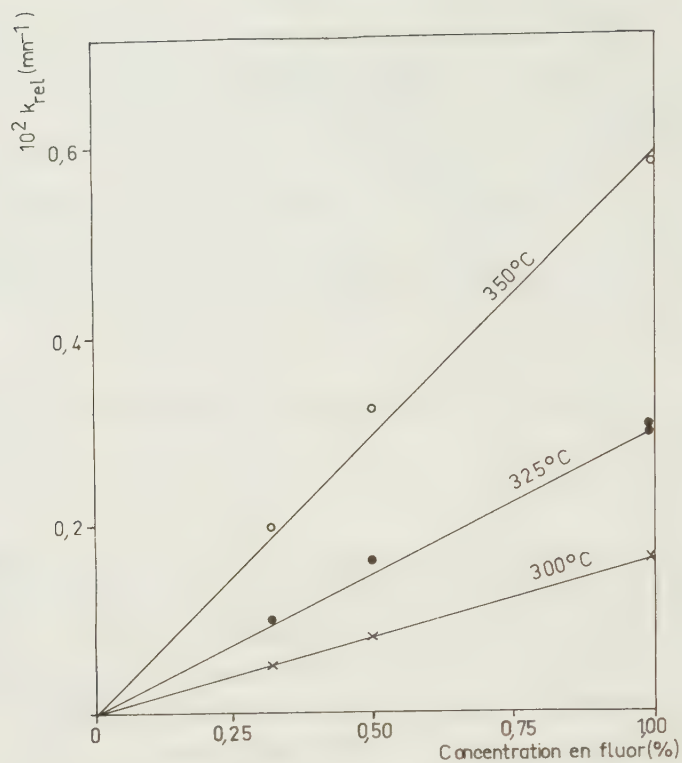


Figure 20 : Vitesse de réaction de NpF_4 en fonction de la concentration en fluor

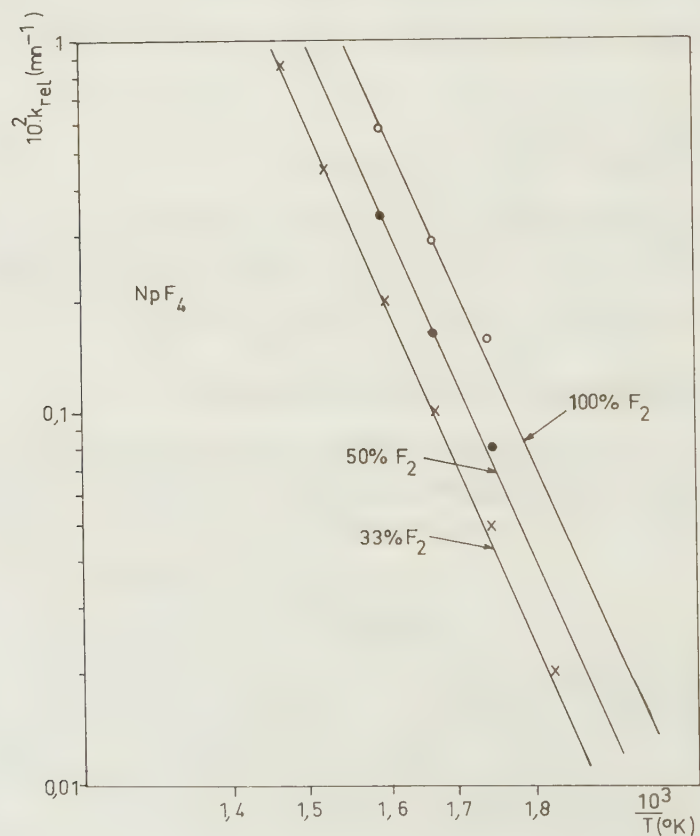


Figure 21 : Influence de la concentration en fluor

Les résultats obtenus rassemblés dans le tableau III et portés sur la figure 22 montrent que dans les conditions expérimentales de notre étude lorsque la vitesse linéaire des gaz croît, la vitesse de réaction décroît. Ce phénomène peut s'expliquer par les échanges de chaleur entre le solide et le gaz. L'augmentation du débit gazeux entraîne une diminution de la température du solide et par suite de la vitesse de réaction qui est une fonction exponentielle de la température.

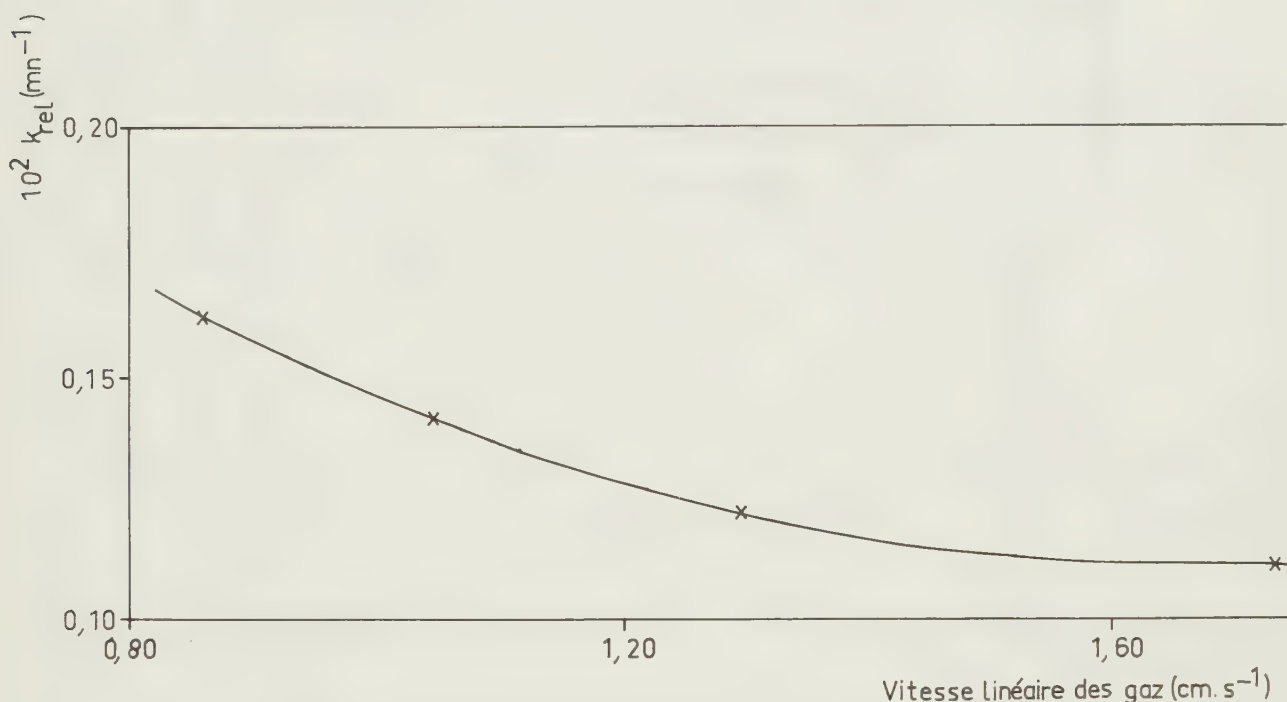


Figure 22 : Vitesse de réaction de NpF_4 en fonction de la vitesse de passage des gaz

F - Etude de la température

La chaleur dégagée par une réaction hétérogène (gaz - solide) exothermique peut entraîner une élévation de température (appelée surtempérature) dans le matériau réagissant.

SCHMAHL, BAUMANN et SCHENCK [50] [51] ont décrit les premiers de façon précise le phénomène de surtempérature. Plus récemment, BESSON, HERRMANN et ZANKEL [52] ont montré la possibilité de calculer numériquement la valeur de la surtempérature pour une réaction hétérogène.

Les surtempératures ont été mesurées en disposant au-dessus de la nacelle contenant la poudre un thermocouple en chromel-alumel. Les valeurs ainsi enregistrées étaient de l'ordre de 20°C probablement inférieures à celles pouvant être mesurées dans la poudre elle-même.

Nous nous sommes contentés de ces valeurs, le thermocouple ne pouvant pas être plongé dans la poudre sans arrêter l'enregistrement thermogravimétrique.

La figure 23 représente la courbe de surtempérature en fonction du temps. Nous remarquons qu'elle passe par un maximum peu après le début de la réaction. Si nous traçons sur le même graphique la dérivée de la courbe thermogravimétrique, nous constatons qu'il y a parallélisme entre les deux grandeurs. Cela suggère qu'il est possible de suivre la cinétique d'une réaction par mesure des effets thermiques

positifs ou négatifs qui accompagnent la transformation du solide.

Notre appareillage ne nous a pas permis d'entreprendre une étude plus précise dans ce domaine.

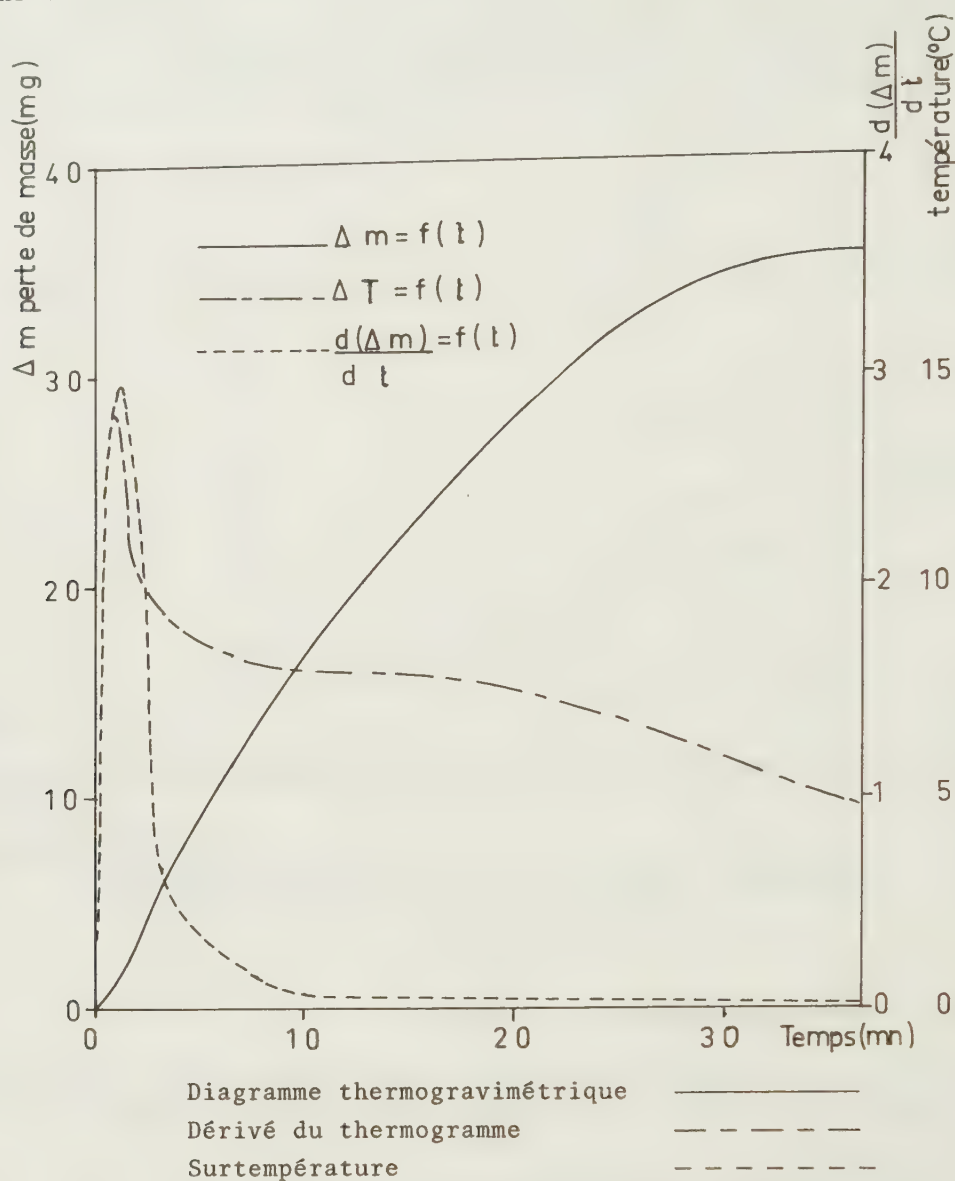
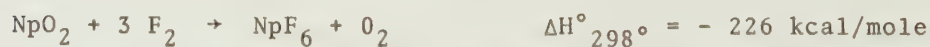


Figure 23 : Etude de la réaction $\text{NpF}_4 + \text{F}_2$ à 325°C

2 - Bioxyde de neptunium

A - Cinétique et mécanisme de la réaction

La réaction s'écrit



Les diagrammes de variation de masse du produit en fonction du temps pour des températures comprises entre 350°C et 450°C montrent qu'il y a au début augmentation de masse puis diminution régulière jusqu'à complète fluoration (figure 24), déterminant ainsi deux stades bien distincts de la réaction.

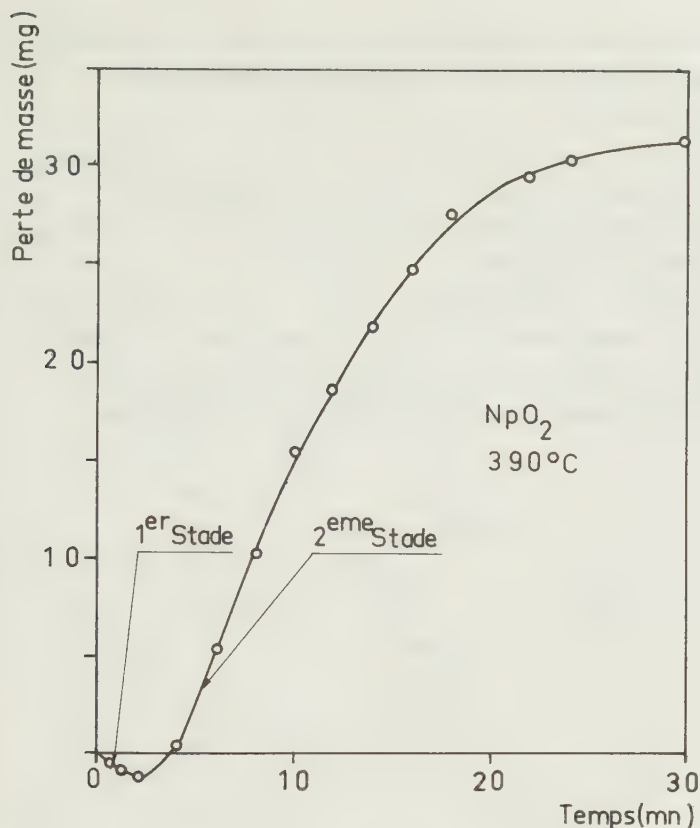


Figure 24 : Diagramme thermogravimétrique

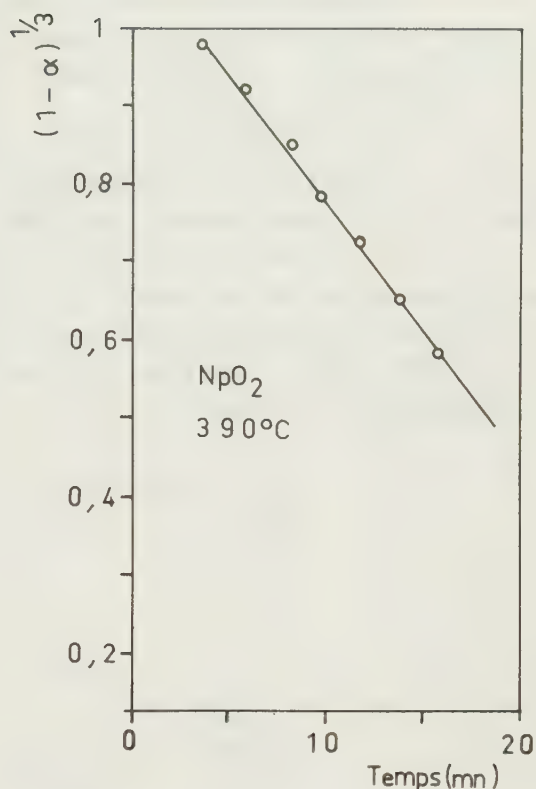


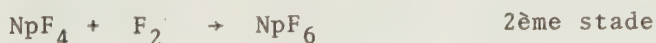
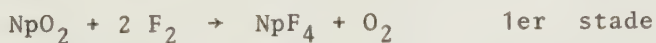
Figure 25 : Courbe transformée (2ème stade)

Cette augmentation initiale de masse ne peut s'expliquer que par la formation d'un ou plusieurs corps intermédiaires durant la réaction.

Deux observations semblent apporter la preuve que le corps intermédiaire est du tétrafluorure. D'une part l'examen du résidu obtenu avant la fin de la réaction a une couleur vert jaune caractéristique de NpF_4 , d'autre part comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, l'étude de la vitesse de réaction confirme que ce composé est bien NpF_4 (Figure 28).

Durant le second stade de la réaction, nous n'avons jamais constaté d'anomalie dans la courbe d'enregistrement, anomalies pouvant se manifester par suite de réactions secondaires entre NpF_6 et NpO_2 .

Le mécanisme de la réaction est le suivant :



B - Etude du premier stade où le processus limitatif de la vitesse est la diffusion

Les diagrammes obtenus durant ce premier stade, bien que moins précis que ceux du stade suivant (du fait de la faible variation de masse), permettent cependant une étude cinétique satisfaisante.

Rappelons que la cinétique de ce type de réaction ($S_{\text{solide}} + G_{\text{gaz}} \rightarrow S_{\text{solide}}$) peut être représentée par l'équation établie par R.F. de MARCO et ses collaborateurs [41].

$$\log (1 - \alpha) = K \sqrt{t}$$

Si cette loi cinétique est suivie en traçant la courbe $\log (1 - \alpha)$ en fonction de $\sqrt{t}$ nous devons avoir une droite de pente $K' = 0,43 K$.

La figure 26 représente la courbe "transformée" $\log (1 - \alpha)$ en fonction de la racine carrée du temps. Les points représentatifs se placent bien sur une droite qui cependant ne passe pas par le point $t = 120$ s. La réaction suit donc la loi considérée, sauf dans les derniers instants où la cinétique du deuxième stade commence à l'emporter.

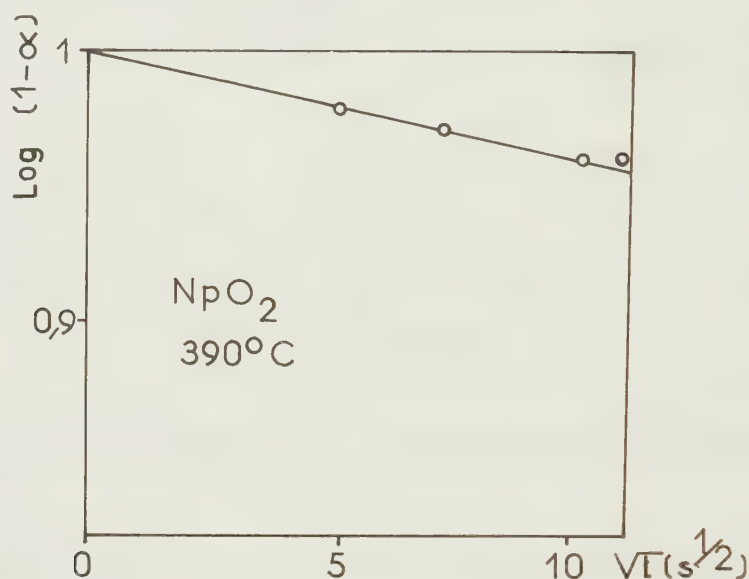


Figure 26 : Courbe transformée (1er stade)

a - Influence de la température

Le tableau IV rassemble les valeurs de K à différentes températures.

Tableau IV

Température (°C)	390	425	450
$\frac{10^3}{T} \text{ (}^\circ\text{K}^{-1}\text{)}$	1,510	1,435	1,385
$K \cdot 10^2 \text{ (s}^{-1/2}\text{)}$	0,089	0,21	0,30

Les valeurs de K satisfont la loi d'Arrhénius.

C - Etude du deuxième stade où le processus limitatif de la vitesse suit la loi de réaction à l'interface

Les courbes obtenues permettent de dire que le schéma cinétique observé

est bien celui du type "attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon représenté par l'équation $(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - k_{rel} t$ où α est le degré d'avancement de la réaction (rapport entre la perte de masse m à l'instant t et m_0 la masse initiale, m_0 dans ce cas est la masse de NpF_4 correspondant à la transformation de NpO_2).

En portant sur un graphique figures 25-27 les valeurs de $(1 - \alpha)^{1/3}$ en fonction du temps les courbes "transformées"obtenues sont bien des droites.

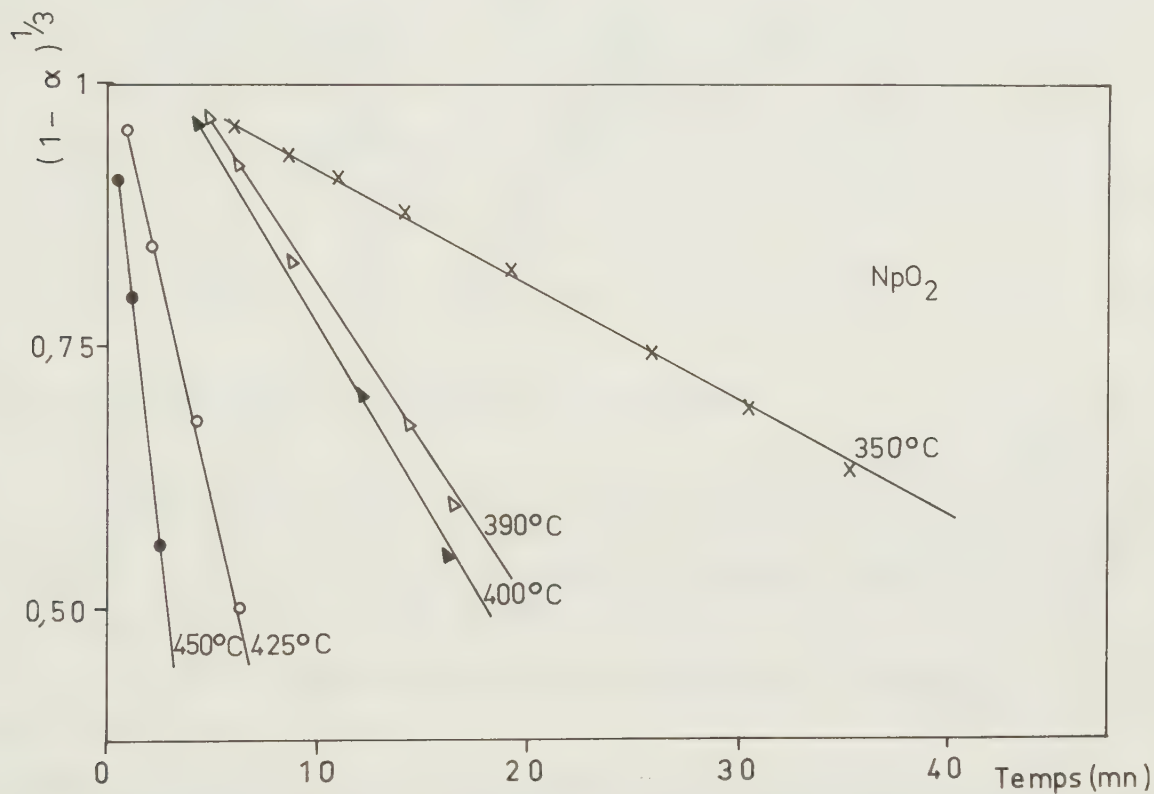


Figure 27 : Courbes transformées (2ème stade)

a - Influence de la température

Le tableau V donne les valeurs de k_{rel} obtenues à différentes températures.

Tableau V

Température (°C)	350	390	400	425	450
$\frac{10^3}{T}$ (°K ⁻¹)	1,605	1,510	1,488	1,435	1,385
$k_{rel} \cdot 10^2$ (mn ⁻¹)	0,054	0,12	0,16	0,31	0,59

En portant sur un graphique figure 28 le logarithme décimal de k_{rel} en fonction de la température absolue nous obtenons la droite d'Arrhénius.

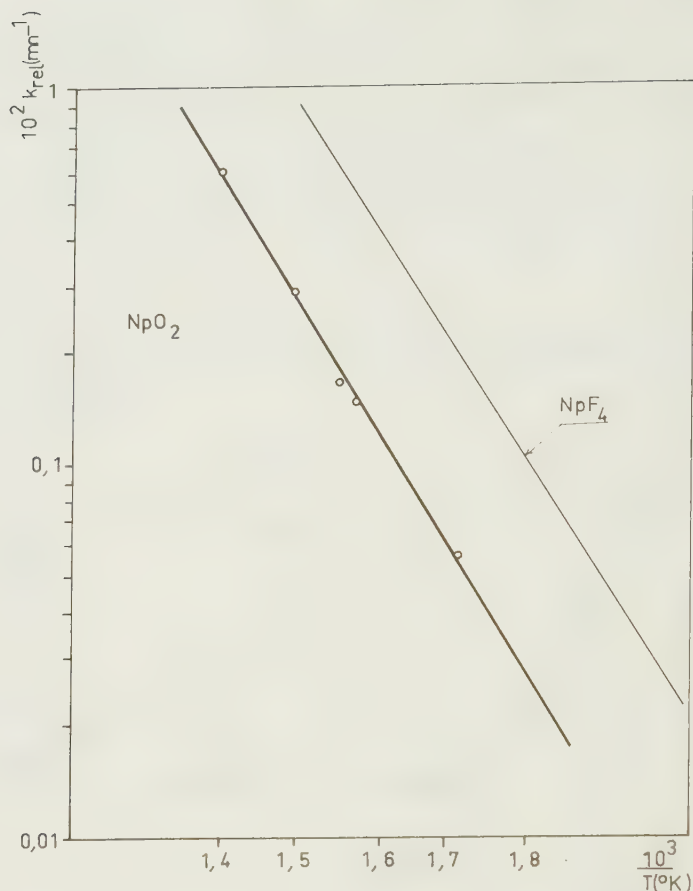


Figure 28 : Influence de la température (2ème stade)

L'énergie expérimentale d'activation est $20 \pm 0,5$ kcal/mole. Si nous traçons sur un même graphique (figure 28) la droite d'Arrhénius obtenue précédemment et celle correspondant à la fluoration de NpF_4 nous remarquons qu'elles sont parallèles.

Elles sont cependant distantes l'une de l'autre, ce qui s'explique par le fait que d'une part les vitesses interfaciales dépendent des demi-dimensions des grains de NpF_4 qui doivent être différentes dans les deux cas, et que d'autre part les valeurs des vitesses interfaciales sont fonction des propriétés physiques intimes des deux lots de NpF_4 .

III.2.- COMPARAISON DE LA CINETIQUE ET DU MECANISME DE REACTION DU FLUOR AVEC CERTAINS FLUORURES ET OXYDES D'URANIUM, DE NEPTUNIUM ET DE PLUTONIUM

1 - Tétrafluorures d'uranium, de neptunium et de plutonium

Le schéma cinétique de la réaction du fluor sur ces tétrafluorures est celui de "l'attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon". La réaction se fait en une seule étape en donnant l'hexafluorure correspondant.

Cependant pour l'uranium certains auteurs [53] [46] [54] mentionnent la possibilité de formation d'un fluorure intermédiaire par suite d'une réaction entre UF_4 et UF_6 . Mais, selon VANDENBUSSCHE [55] ces fluorures intermédiaires ne forment

pas une étape dans la réaction de fluoration.

La comparaison, Tableau VI, des énergies d'activation de ces différents composés, en prenant pour le neptunium la valeur calculée dans le présent travail et pour le plutonium et l'uranium celles relevées dans la littérature [55] montre que le neptunium possède la plus élevée.

Tableau VI

Composés	Energie d'activation (kcal.mole ⁻¹)
UF ₄	18,1 - 18,7
NpF ₄	20 ± 0,5
PuF ₄	15,5

2 - Bioxydes d'uranium, de neptunium et de plutonium

Dans chaque cas la réaction de fluoration s'effectue en deux étapes.

La cinétique du premier stade est celle d'une réaction où les processus d'avancement de la réaction sont les processus de diffusion. Le mécanisme est différent suivant le type d'oxyde utilisé. Avec UO₂ le composé intermédiaire formé est un oxyfluorure UO₂F₂ tandis qu'avec PuO₂ et NpO₂ ce sont des fluorures PuF₄ et NpF₄.

Le schéma cinétique du deuxième stade correspond à une attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon.

Avec UO₂ et PuO₂ l'existence d'une réaction secondaire entre l'oxyde initial et l'hexafluorure formé est possible, par contre avec NpO₂ nous n'avons jamais observé l'existence d'une telle réaction. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.

Tableau VII

Composés de départ	Composés intermédiaires	Composés finaux
UO ₂	UO ₂ F ₂	UF ₆
NpO ₂	NpF ₄	NpF ₆
PuO ₂	PuF ₄	PuF ₆

Ils sont en accord avec les propriétés chimiques de ces deux éléments. La valence la plus stable de l'uranium est la valence 6, la valence la plus stable du neptunium et du plutonium est la valence 4 à l'état solide.

III.3 - ETUDE DES REACTIONS DES HEXAFLUORURES D'URANIUM ET DE NEPTUNIUM AVEC LES FLUORURES DE SODIUM ET DE MAGNESIUM

Généralités

Ce type de réactions appartient au groupe important des réactions des fluorures volatils avec les fluorures alcalins ou alcalino-terreux pour lequel on obtient des complexes du type $M_2 M' F_8$ et $MM' F_7$ dans lesquels le métal de transition est hexavalent ou du type $M_3 M' F_8$, $M_2 M' F_7$, $MM' F_6$ dans lesquels le métal de transition est pentavalent (M = alcalin, M' = U, Np) où on observe uniquement des adsorptions physiques.

Dans chacun des cas étudiés nous essaierons de décrire le mécanisme réactionnel, d'étudier l'influence de différents paramètres et d'analyser le produit final de la réaction.

1 - Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de sodium

Les essais d'adsorption de UF_6 sur NaF ont été effectués dans le but de tester la bonne tenue de l'appareillage et de vérifier s'il permettait de retrouver les données déjà connues.

Les résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature, à savoir principalement que le fluorure de sodium réagit avec UF_6 en donnant un complexe (voir chapitre I).

Nous n'avons pas jugé utile de poursuivre cette étude et nous nous sommes contentés de reprendre les données signalées dans les différentes publications. Celles-ci nous serviront de référence pour établir des comparaisons avec les autres types de réaction.

2 - Réaction de l'hexafluorure d'uranium avec le fluorure de magnésium

A - Essais en statique

Les essais qui font l'objet de ce paragraphe ont été effectués en utilisant la méthode volumétrique décrite au chapitre II.

Compte tenu des variations de pression et de la sensibilité du capteur, nous choisissons une masse d'adsorbant de 40 mg environ. Dans certains cas nous avons pris une quantité plus importante pour augmenter la sensibilité.

Avant chaque manipulation, l'hexafluorure d'uranium était purifié par pompage à $-78^\circ C$.

a - Nature du phénomène d'adsorption

La température étant fixée à $20^\circ C$ on étudie l'adsorption à différentes pressions partielles.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII.

En portant en ordonnée les quantités de UF_6 adsorbées et en abscisse P/P_o

P : pression à l'équilibre

P_o : pression de vapeur saturante à la température de l'essai, nous obtenons une courbe qui représente l'isotherme d'adsorption (figure 29).

L'allure de cette courbe suggère un isotherme de type I, c'est-à-dire que la quantité adsorbée tend rapidement vers une limite à mesure que P/P_0 tend vers 1. C'est un phénomène caractéristique d'une adsorption physique par saturation de la surface par une couche monomoléculaire. Ceci se vérifie aussi en admettant que l'augmentation de poids de 200 mg/g pour un échantillon de $33 \text{ m}^2/\text{g}$ représente le poids d'une couche monomoléculaire de UF_6 correspondant à l'aire de la molécule de UF_6 occupant un site actif dont la surface est de $32,5 \text{ \AA}^2$. Cet ordre de grandeur est parfaitement acceptable et justifie l'hypothèse émise.

Les valeurs expérimentales vérifient les valeurs de B.E.T. dans le domaine des pressions relatives 0,05 - 0,30, figure 30.

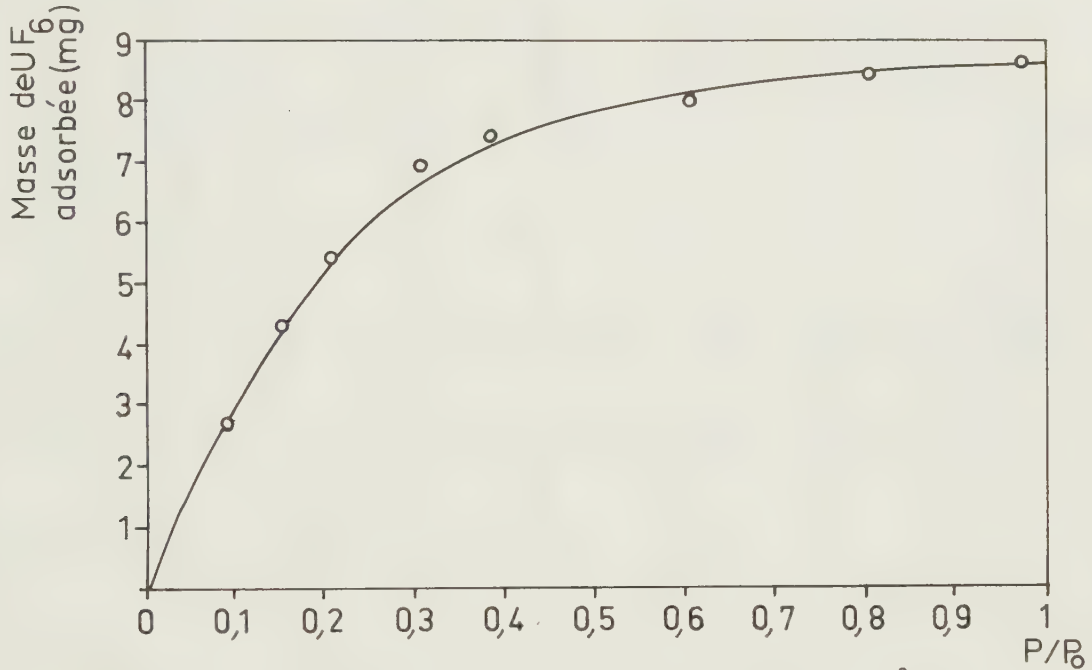


Figure 29 : Isotherme d'adsorption de UF_6 sur MgF_2 à 20°C

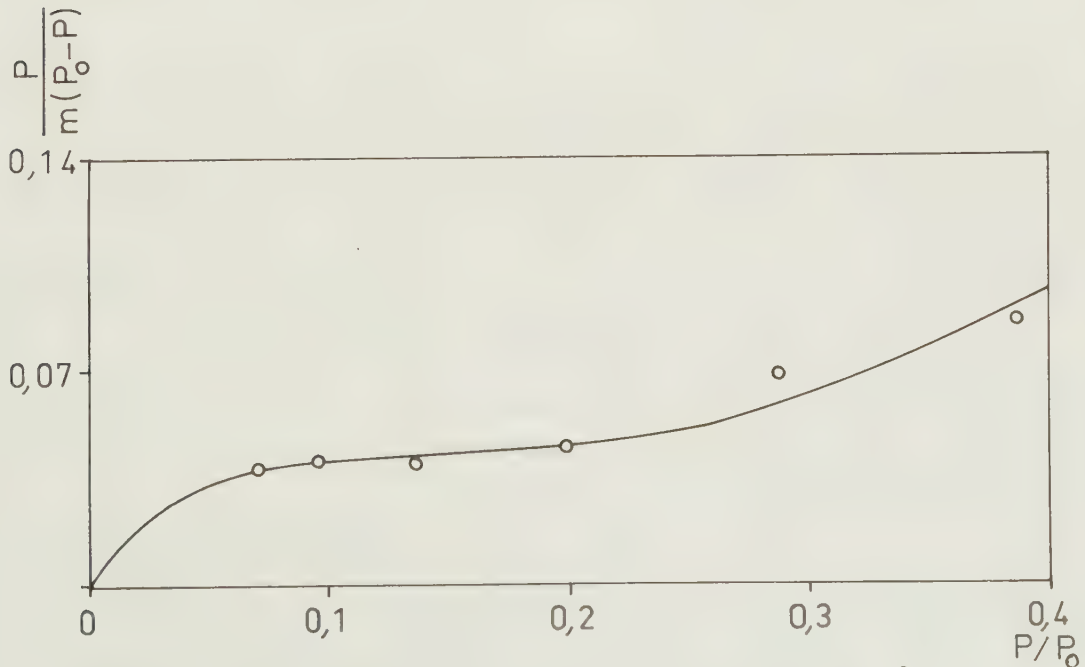


Figure 30 : Isotherme d'adsorption de UF_6 sur MgF_2 à 20°C dans le système de représentation de B.E.T.

Tableau VIII

Pressions partielles (torr)	Poids en mg	P/Po	$\frac{P}{m (Po-P)}$
8	2,5	0,094	0,0415
12	4,25	0,14	0,0384
16,5	5,5	0,194	0,0435
25,5	7	0,30	0,0605
33	7,5	0,39	0,0850
49	8	0,58	0,172
67	8,4	0,785	0,44
81	8,5	0,95	

b - Vitesse d'adsorption

Elle joue un rôle important dans l'établissement des projets de construction des installations industrielles. Pour l'étudier nous avons fait appel aux techniques de la spectroscopie infrarouge décrites au chapitre II.

Les résultats obtenus, à 20°C, ont permis de tracer un faisceau de courbes représentatives de la vitesse à différentes pressions (figure 31).

Celles-ci montrent que la vitesse croît en fonction de la pression dans le domaine étudié et tend vers une valeur stationnaire lorsque la pression augmente.

Considérons la courbe correspondant à une pression partielle de 40 torr par exemple. Nous remarquons que l'adsorption est très rapide au début mais diminue considérablement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. On note que 50 % de UF_6 sont adsorbés dans les cinq premières minutes et 75 % sont adsorbés au bout de vingt minutes.

Pour un même degré d'avancement les points représentatifs (en coordonnées bilogarithmiques) de la vitesse de réaction en fonction de la pression se placent bien sur une droite, figure 32, ce qui montre que celle-ci est directement proportionnelle à la pression de gaz et vérifie la relation

$$\frac{dm}{dt} = k P \quad \text{avec } k = 2.10^{-1}$$

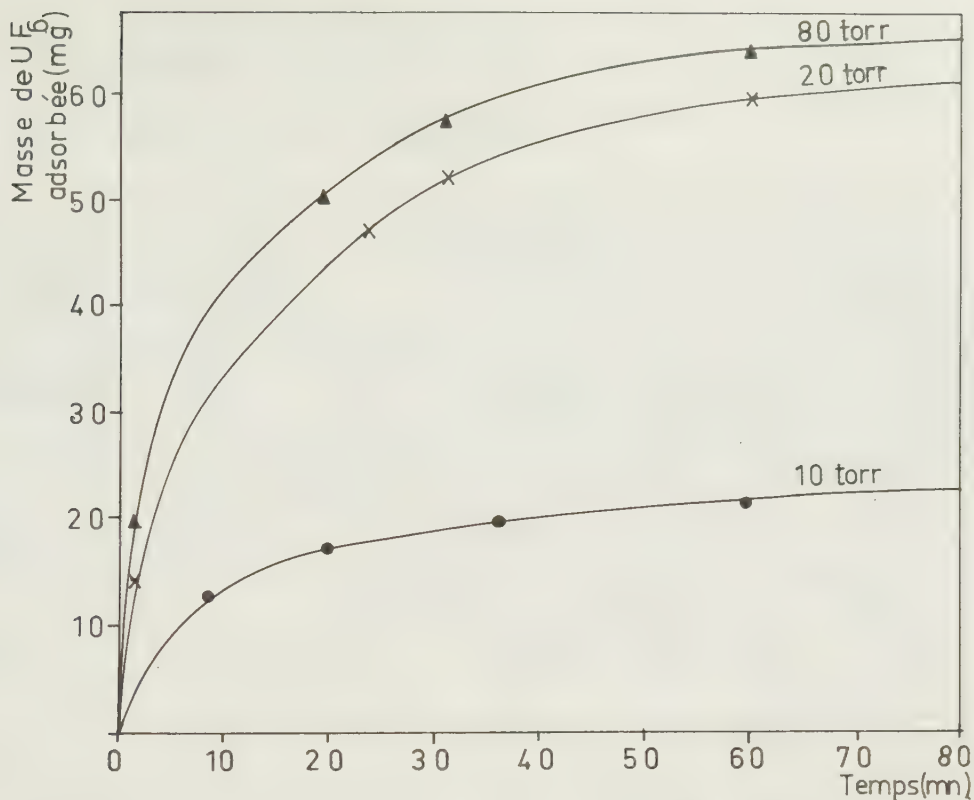


Figure 31 : Etudes cinétiques à 20°C pour différentes pressions

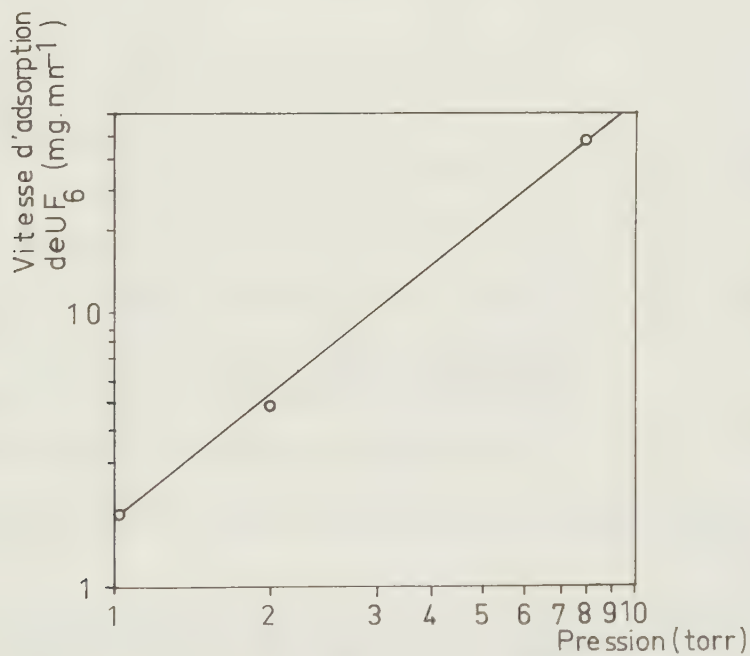


Figure 32 : Relation entre la vitesse d'adsorption et la pression pour un même degré d'avancement

B - Essais en dynamique

Les essais en dynamique, réalisés avec le circuit fluoration adsorption-désorption décrit au chapitre II, avaient pour but de préciser l'effet de certaines variables (prétraitement des pastilles - concentration en UF_6) sur les conditions de fixation de UF_6 sur l'adsorbant.

Les résultats sont résumés dans le tableau IX et indiquent que :

Tableau IX

Quantité d'U initial g	Quantité de $MgF_2(g)$ et provenance	Conditions de prétraitement des pastilles Température en °C	% d'U dans MgF_2 par rapport à l'U initial	% d'U par rapport à la quantité de MgF_2
2,270	55 F.D.C.	2 h sous courant de N_2 à 180 1 h sous courant de F_2 à 100	11,5	0,47
2,270	55 F.D.C.	3 h sous courant de N_2 à 200 1 h sous courant de F_2 à 130	24	0,99
2,270	36 F.D.C.	2 h sous courant de N_2 à 160 1 h sous courant de F_2 à 130	24,6	1,55
2,270	20 PROLABO	2 h sous courant de N_2 à 180 1 h sous courant de F_2 à 130	24,3	2,75
6,810	20 F.D.C.	2 h sous courant de N_2 à 220 2 h sous courant de F_2 à 110	5,9	2
6,820	20 F.D.C.	2 h sous courant de N_2 à 170 1 h sous courant de F_2 à 140	8,7	2,97
6,820	20 F.D.C.	2 h sous courant de N_2 à 200 3 h sous courant de F_2 à 110	5,7	1,95
4,550	20 F.D.C.	2 h sous courant de N_2 à 200 1 h sous courant de F_2 à 110 Désorption sous courant de F_2 à 350° pendant 1 h 30	0,6	0,135

- Les deux types d'échantillons de MgF_2 (F.D.C. et PROLABO) ont des comportements identiques.

- Un prétraitement de ces pastilles est nécessaire (voir chapitre II). Il consiste en une élimination de l'eau résiduelle par balayage, d'azote sec à 200°C pendant 1 à 2 heures suivie d'une préfluoration par F_2 à 150°C pendant 1 heure. Un prétraitement plus long ne diminue pas le taux de fixation de l'uranium qui atteint environ 2 % en poids de fluorure de magnésium.

- Une plus basse rétention en uranium est obtenue à l'aide d'un traitement de désorption à 350°C pendant 90 minutes sous courant de fluor. Il ne reste plus que 0,13 % en poids d'uranium par rapport au fluorure de magnésium.

- La quantité d'uranium retenue par les pastilles de MgF_2 est proportionnellement plus petite lorsque la quantité de UF_6 qui passe à travers la colonne est

plus importante. La concentration de UF_6 dans le courant de gaz était donnée par notre système d'analyse en ligne.

Les résultats obtenus pour l'uranium en présence de neptunium confirment ceux des essais précédents (voir tableau X).

Tableau X

Nature de l'essai température en °C	uranium en mg	col. MgF_2 U en mg	% d'U par rapport à la quantité de MgF_2
Passage des co-courants de UF_6 et de NpF_6 sur MgF_2 à 120°C	0,78	166	0,70
Passage des co-courants de UF_6 et de NpF_6 sur MgF_2 à 120°C	0,78	495	1,4
Passage des co-courants de UF_6 et de NpF_6 sur MgF_2 à 120°C	0,75	446	1,3
Passage des co-courants de UF_6 et de NpF_6 sur MgF_2 à 120°C suivi d'une désorption à 400°C sous courant de F_2 pendant 1/2 heure	0,78	100	0,28

En résumé, on peut dire :

- 1° - que la rétention de UF_6 est due surtout à une adsorption physique.
- 2° - que l'uranium retenu est sous forme hexavalente.
- 3° - que la perte en U sur MgF_2 n'est pas cumulative.
- 4° - que l'on peut éliminer plus de 90 % d'uranium.
- 5° - que la présence de neptunium n'influe pas sur le comportement de l'uranium.

3 - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de sodium

Cette étude a été réalisée dans l'ensemble "NEPTUNE" suivant deux modes opératoires.

A - Essais en statique

Ces essais ont également été effectués en utilisant la méthode volumétrique.

Les premiers diagrammes, figure 33, que nous avons obtenus avaient l'allure générale des courbes caractéristiques d'une adsorption avec formation d'un

complexe du type $\text{NpF}_6 \cdot x \text{NaF}$.

Par analogie avec la réaction UF_6, NaF [56] et dans le cas où la réaction de formation du complexe est totale, la quantité de NpF_6 qui a réagi f peut être exprimée par l'équation

$$f = \frac{G_t - G_0}{G_0 \left(\frac{M_c}{3 M_0} - 1 \right)}$$

où :

G_t est la poids de l'échantillon au temps t

G_0 est le poids initial de NaF

M_0 la masse moléculaire de l'échantillon de NaF

M_c la masse moléculaire du complexe NpF_6, NaF .

Dans le cas d'une réaction incomplète qui est limitée à la formation d'une couche de produit en surface, la quantité qui a réagi suit une loi logarithmique de la forme :

$$f(A) = C \log t + B$$

où C et B sont des constantes.

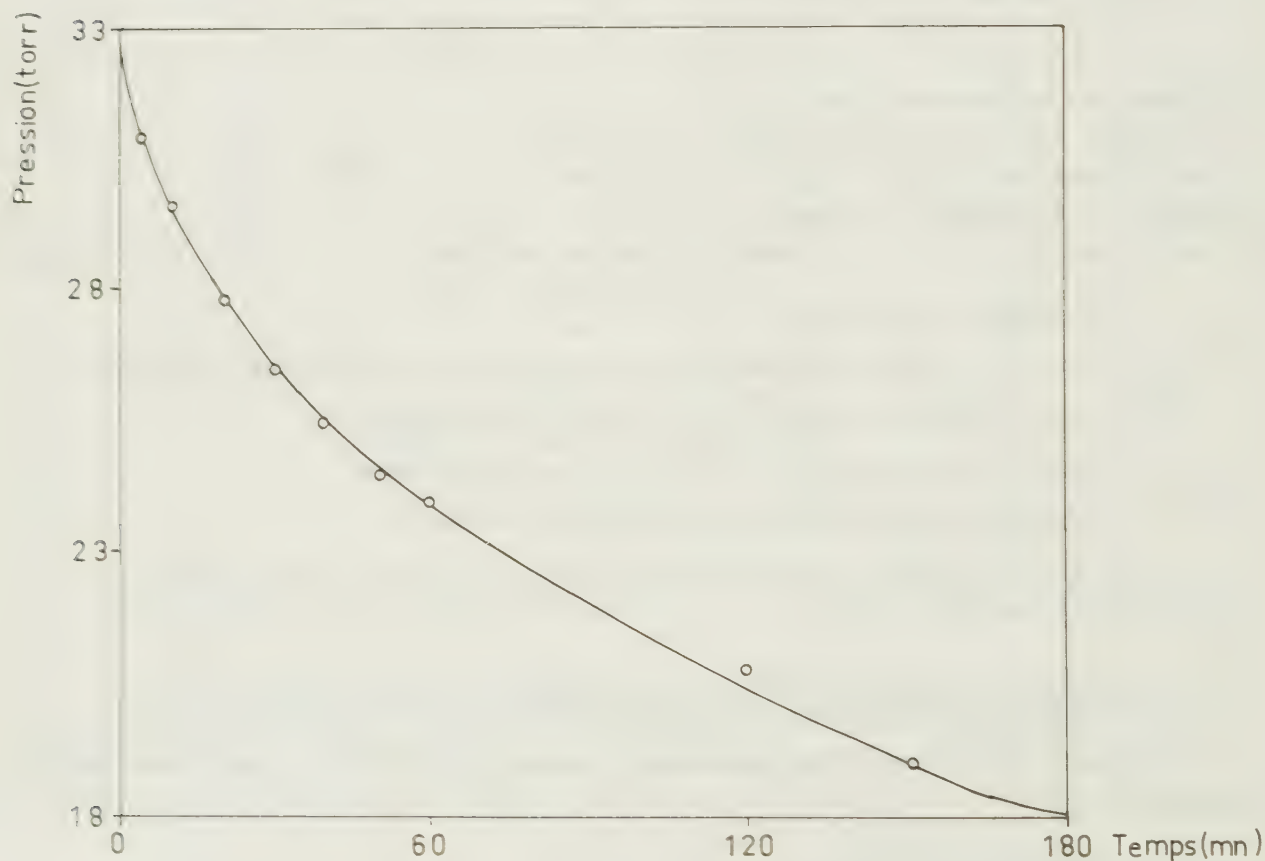


Figure 33 : Etude de l'adsorption de NpF_6 sur NaF

Variation de la pression de NpF_6 en fonction du temps à 20°C

Les valeurs que nous obtenons semblent vérifier cette deuxième loi car si nous traçons $f(A)$ en fonction de $\log t$, nous obtenons bien une droite (figure 34).

L'équation de cette droite est :

$$f(A) = - 8,6 \log t + 21,2$$

Nous avons également constaté que cette réaction conduit à la formation d'un gaz dont l'existence a été décelée par la présence d'une pression résiduelle après condensation de NpF_6 dans un piège froid à -78°C . A notre avis ce ne peut être que du fluor de par la nature des réactifs mis en jeu ($\text{NpF}_6 - \text{NaF}$).

Cette apparition de fluor au cours de la réaction nous suggère l'éventualité d'une réduction de NpF_6 en un fluorure de valence inférieure.

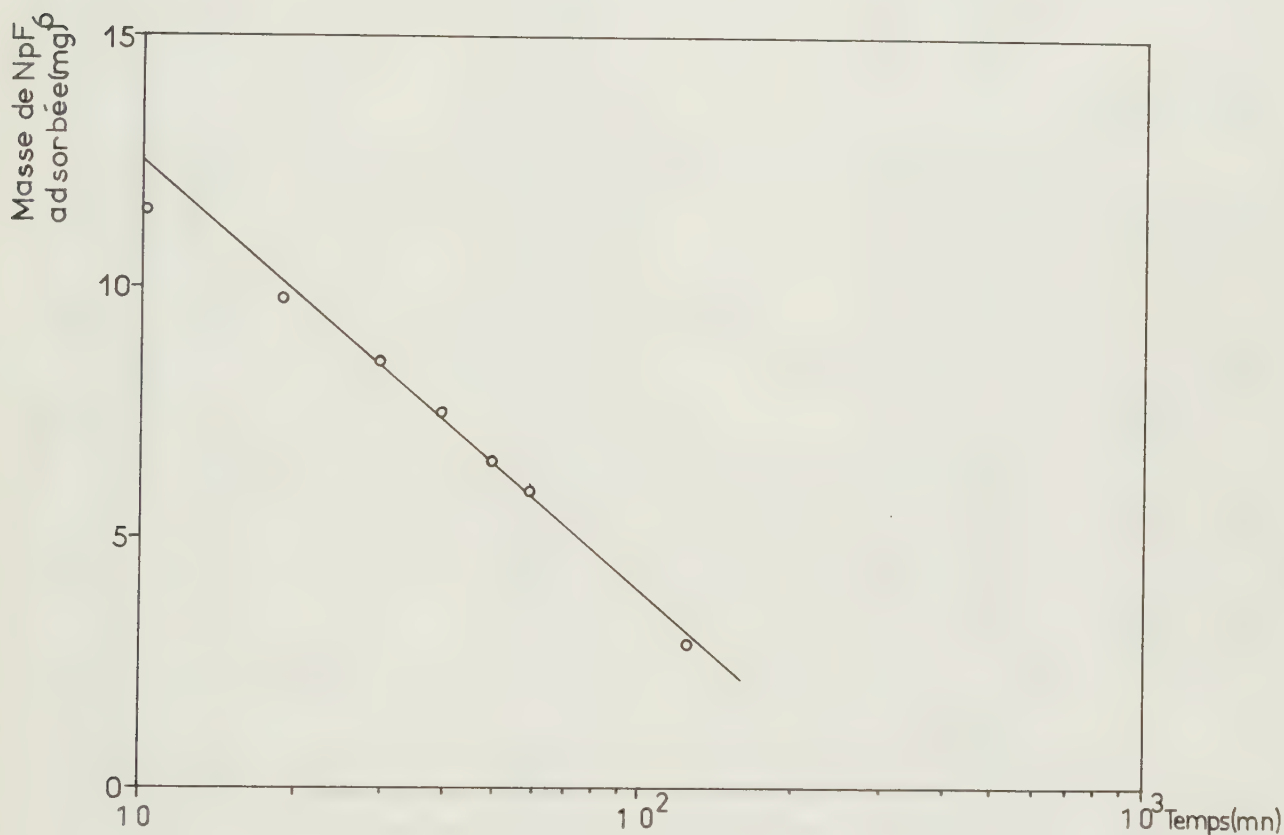


Figure 34 : Etude de l'adsorption de NpF_6 sur NaF à 20°C

B - Essais en dynamique

Les résultats des essais effectués en dynamique sont rassemblés dans le tableau XI et montrent que l'adsorption de NpF_6 sur NaF est supérieure à 99 % pour un temps de contact de 2, 3 secondes, que la désorption est supérieure à 99 % sous courant de fluor 10 l h^{-1} (T.P.N.) à 420°C .

Nous n'avons pas poursuivi cette étude à la suite de la publication de deux rapports américains sur ce sujet. Ils mentionnent d'une part les résultats que nous avons déjà obtenus, d'autre part apportent des précisions supplémentaires

quant au mécanisme réactionnel. (voir chapitre ; rappel des résultats antérieurs).

Tableau XI

Nature de l'essai	Température (°C)	Vitesse de passage cm/s T.P.N.	Temps de contact en s	Réacteur % en pds	Col. MgF ₂ % en pds	Col. NaF % en pds
adsorption de NpF ₆ sur MgF ₂	120	4,4	1	3,7	89	11
adsorption de NpF ₆ sur MgF ₂	120	2,65	2,3	16	99	1
adsorption de NpF ₆ sur MgF ₂	120	2,3	2,5	24,5	(1) 94,3 (2) 5,65 } **	1
désorption de NpF ₆ du MgF ₂	400	0,9	4,1	18,5	99	1 *
adsorption de NpF ₆ sur NaF	30	2,65	2,3	18,5	1	99
adsorption de NpF ₆ sur NaF	30	2,65	2,3	11,7	1	99
désorption de NpF ₆ du NaF	400	0,9	4,1	61	99	1

* Pour chaque essai la somme des pourcentages des colonnes MgF₂ et NaF est égale à 100 %. Ces 100 % représentent la totalité de Np volatilisé lors de chaque essai. Mais la totalité de Np volatilisé ne constitue qu'une fraction de Np mis dans le réacteur.

** La colonne a été divisée en deux fractions. La fraction 1 se trouve à l'entrée du gaz.

4 - Réaction de l'hexafluorure de neptunium avec le fluorure de magnésium

A - Essais en statique

Comme dans les études précédentes, nous avons employé les techniques de la volumétrie. L'utilisation de cette méthode a rendu plus facile l'interprétation des réactions.

a - Cinétique et mécanisme de la réaction

La figure 36 montre qu'il existe au moins deux stades dans la réaction. Après une très rapide diminution de pression on observe une augmentation notable de celle-ci. Cette déformation de la courbe d'enregistrement peut être attribuée à un dégagement de fluor provenant de la dissociation de NpF_6 , notre appareillage est assez sensible pour mettre en évidence un tel phénomène.

Les réactions ont été étudiées à basse température (20° , 40° , 60°C) afin d'explorer un domaine suffisamment étendu de pressions relatives.

L'allure des courbes nous amène à distinguer deux stades dans la réaction.

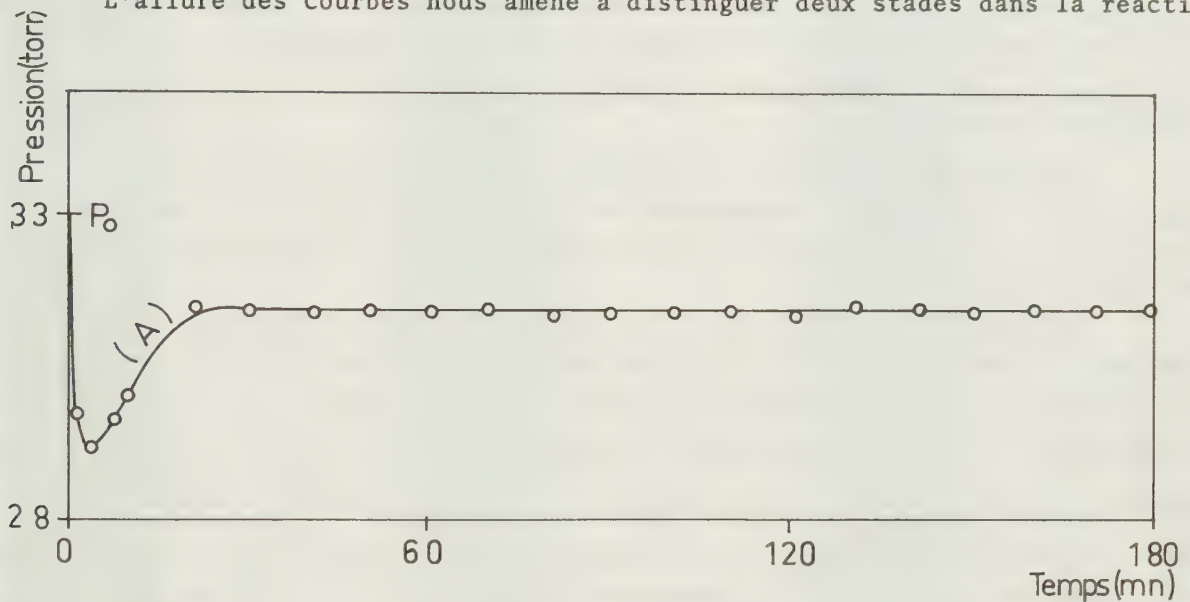


Figure 35 : Etude de l'adsorption de UF_6 sur MgF_2 à 20°C
Variation de la pression de UF_6 en fonction du temps

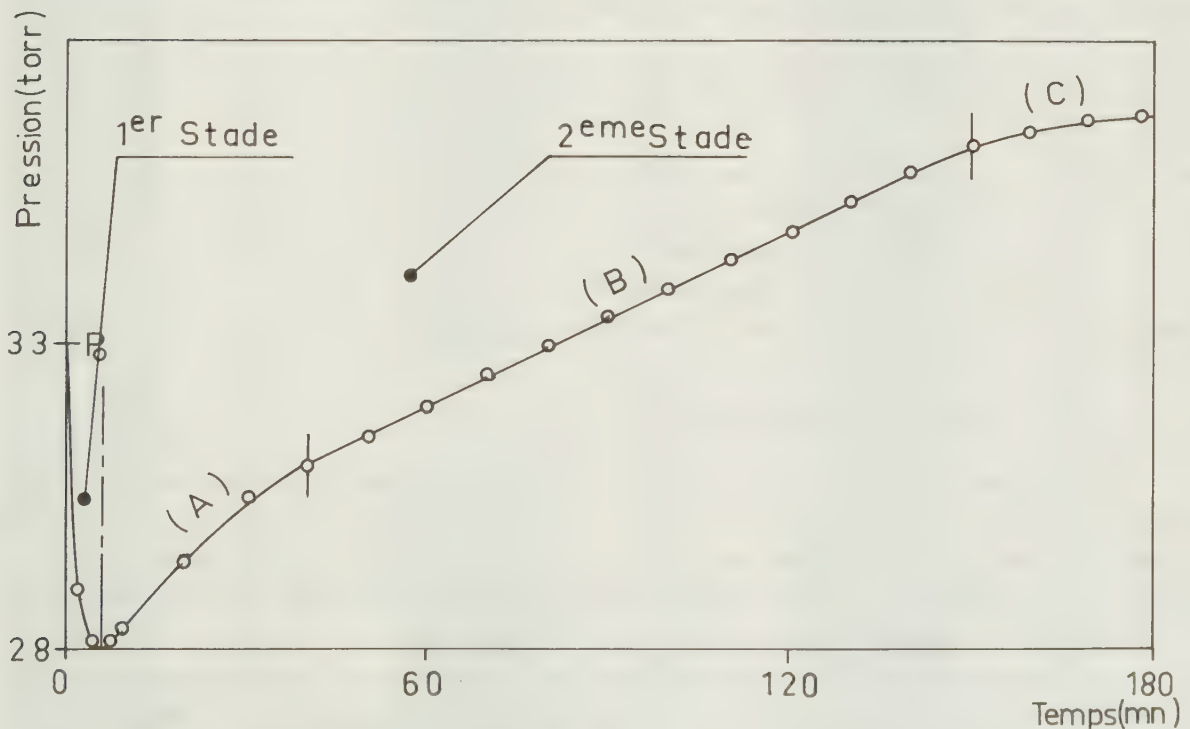


Figure 36 : Etude de l'adsorption de NpF_6 sur MgF_2 à 20°C
Variation de la pression de NpF_6 en fonction du temps

b - Etude du premier stade

On peut penser que durant ce stade c'est le phénomène d'adsorption physique qui joue un rôle prépondérant. Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse en traçant les isothermes à 20°, 40°, et 60°C (figure 38) en ne tenant compte que des valeurs correspondant à la diminution de pression. La complexité de la réaction totale ne nous a pas toujours permis de distinguer avec exactitude la fin du premier stade. Les isothermes ainsi construites sont semblables à celles obtenues avec le système UF_6/MgF_2 . En plus, les courbes d'enregistrement des deux systèmes (figures 35 - 36) présentent un aspect identique durant ce stade. A l'appui de ces deux remarques nous pouvons dire que l'hypothèse émise semble justifiée.

- Influence de la température -

L'étude de l'adsorption en fonction de la température montre que celle-ci diminue avec l'élévation de température et qu'au-dessus de 60°C la réaction du deuxième stade est seule observable. Cette constatation est en accord avec l'interprétation théorique.

En effet, comme l'action de la température sur l'adsorption est caractérisée par la constante d'adsorption b de même nature qu'une constante d'équilibre, les variations avec la température du logarithme de b seront liées à la chaleur d'adsorption λ par la relation de GIBBS-HELMOLTZ $\frac{d}{dT} (\ln b) = \frac{\lambda}{RT^2}$ et comme l'adsorption est un processus exothermique et que λ est indépendant de la température on a bien $b = b_0 \exp\left(\frac{-\lambda}{RT}\right)$. L'action de la température sur l'adsorption sera donc, comme nous l'avons vu, de diminuer la concentration du réactif à la surface de l'adsorbant.

La chaleur d'adsorption λ a pu être calculée à partir des isothermes d'adsorption en utilisant l'équation suivante :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\lambda}{2,3 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

avec R constante des gaz parfaits

P_1, P_2 pressions à l'équilibre

T_1, T_2 températures absolues.

λ est égale à (-4,7 kcal/mole)

valeur caractéristique d'une adsorption physique.

c - Etude du deuxième stade

La deuxième partie de la courbe d'enregistrement est attribuée à une réduction de NpF_6 . Le produit final de la réaction est un solide de couleur magenta. Le diagramme de diffraction de cet échantillon est représenté par le cliché 1, figure 37. Le cliché 2 de la même figure représente le diagramme Debye-Scherrer du tétrafluorure de départ et le cliché 3 celui de MgF_2 .

Nous constatons que la seule différence entre le premier cliché et les deux autres réside dans la présence d'une raie supplémentaire peu intense ($2\theta = 12^\circ 62'$, soit $d = 3,5254 \text{ \AA}$) ne permettant pas l'identification du corps formé mais permettant de dire que celui-ci n'est pas NpF_6 , ni NpF_4 , ni NpF_3 . Nous avons préparé un nouvel



Diagramme DEBYE - SCHERRER de NpF_4 .



Diagramme DEBYE - SCHERRER de l'échantillon.



Diagramme DEBYE - SCHERRER de MgF_2 .

échantillon dont on a essayé de déterminer la structure par la méthode goniométrique plus sensible que la précédente. Elle nous a permis de confirmer la valeur de la première raie et de mettre en évidence une seconde raie ($\theta = 21^\circ 57$, soit $d = 2,0951 \text{ \AA}$). Les résultats ainsi obtenus montrent que le composé recherché n'est pas NpF_6 , ni NpF_4 , ni NpF_3 et par analogie avec les valeurs indiquées pour UF_5 on peut penser que c'est du pentafluorure de neptunium NpF_5 .

Le deuxième stade peut se diviser lui-même en trois parties.

Une première partie (A) qui correspond à une hydrolyse faible de NpF_6 par les traces d'humidité contenues dans le MgF_2 , phénomène identique à celui trouvé avec UF_6 (figures 35 - 36).

Une deuxième partie (B) qui correspond à la réduction de NpF_6 et qui semble suivre une loi linéaire de décomposition que l'on peut interpréter de la manière suivante.

Désignons par C la concentration du réactif à la surface de l'adsorbant, on aura

$$\frac{dC_s}{dt} = k C_s$$

Or C_s , nombre de moles de C par unité de surface, est la fraction d'unité de surface recouverte par $C = \Gamma_C$ divisée par la surface S_e , c d'un site d'adsorption de C d'où $C_s = \frac{\Gamma_C}{S_e}$, c puisque la réaction ne se produit qu'en surface dN_C du nombre total N_C de moles de C est liée à la surface S de l'adsorbant et à la concentration C_s de C par la relation

$$dN_C = S dC_s$$

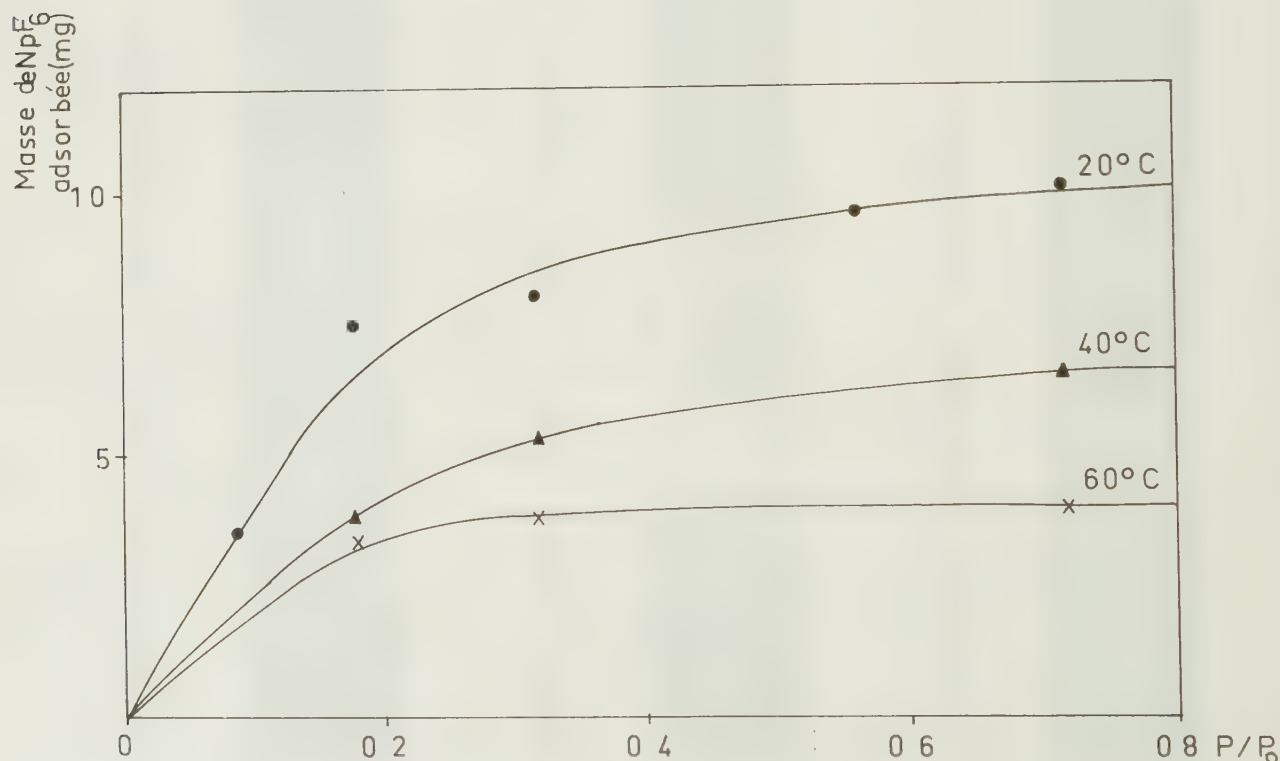


Figure 38 : Isothermes d'adsorption de NpF_6 sur MgF_2 à différentes températures

d'autre part, N_c est lié à la pression P_c de C et au volume V de la phase fluide par la loi des gaz parfaits

$$P_c V = N_c R T$$

ce qui donne à température et volume constants

$$dN_c = \left(\frac{V}{R T} \right) dP_c$$

et par conséquent

$$\frac{dC_s}{dt} = \left(\frac{V}{R T} \right) \frac{1}{S} \frac{dP_c}{dt}$$

La combinaison de ce résultat, de l'équation de départ et de l'expression

de Langmuir pour Γ_c , $\left(\Gamma_c = \frac{b_c P_c}{1 + \sum_{i=c} b_i P_i} \right)$ donne

$$\frac{dP_c}{dt} = - K \frac{b_c P_c}{1 + \sum_{i=c} b_i P_i}$$

dans laquelle $K = \frac{k S}{S_c} \left(\frac{R T}{V} \right)$ est la constante de vitesse. Si dans cette formule on explicite la pression partielle du réactif (P) on constate que la vitesse de la réaction est :

$$- \frac{dP}{dt} = K \cdot \frac{b P}{1 + b P}$$

Dans le cas de l'hexafluorure de neptunium qui est faiblement adsorbé sur le fluorure de magnésium, le dénominateur se simplifie puisque $1 \gg b P$ et l'équation devient :

$$V = K b P$$

où K : est la constante de vitesse
 b : est la constante d'adsorption
 P : est la pression partielle du réactif en torr.

Cette relation montre que la vitesse est directement proportionnelle à la pression du réactif.

L'expression numérique que nous obtenons est :

$$V = 6.10^{-3} P$$

Une troisième partie (C) qui correspond à la fin de la réaction par recouvrement de l'adsorbant par une couche de fluorure de neptunium solide. Ceci empêche sans doute la diffusion de NpF_6 à travers celle-ci jusqu'au fluorure de magnésium qui n'a pas encore réagi.

- Influence de la température -

La vitesse de la réaction (figure 39) est contrôlée par l'augmentation de la pression en fluor du système. Les courbes obtenues à différentes températures montrent que la vitesse croît avec l'élévation de température. Cette remarque est très intéressante car elle permettra de suggérer une explication du phénomène global.

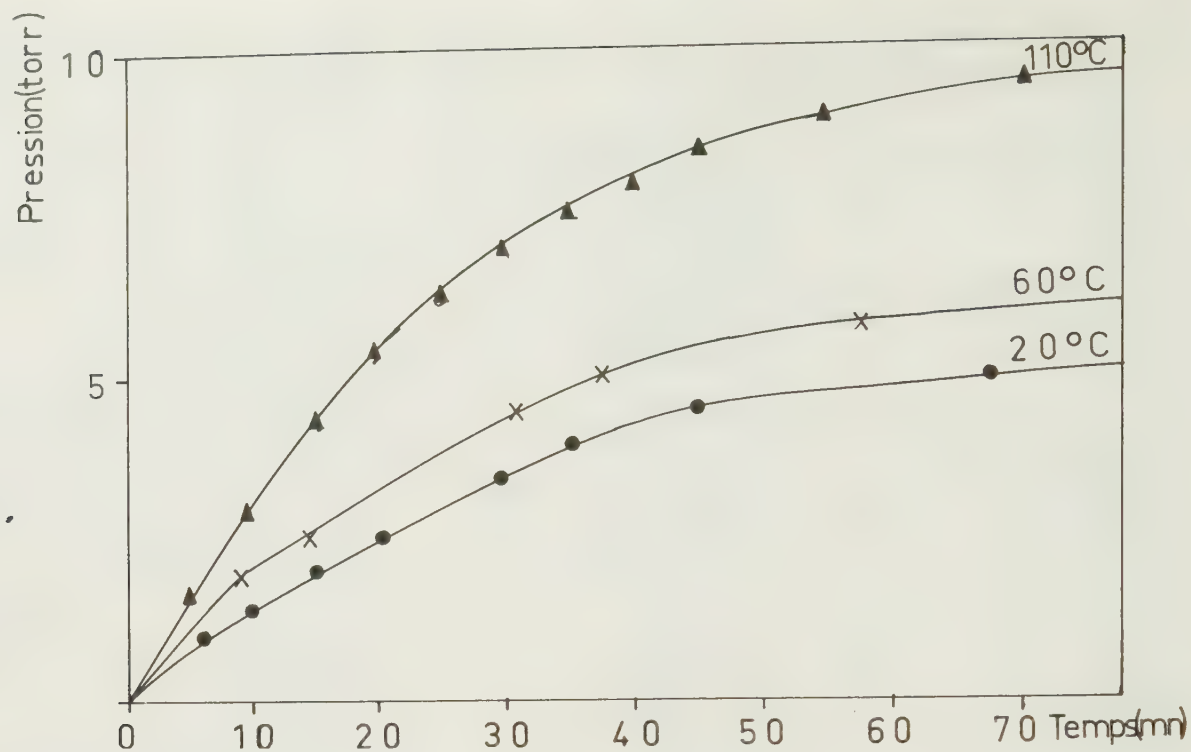


Figure 39 : Etude de la réduction de NpF_6 adsorbée sur MgF_2
Variation de la pression de fluor en fonction du temps

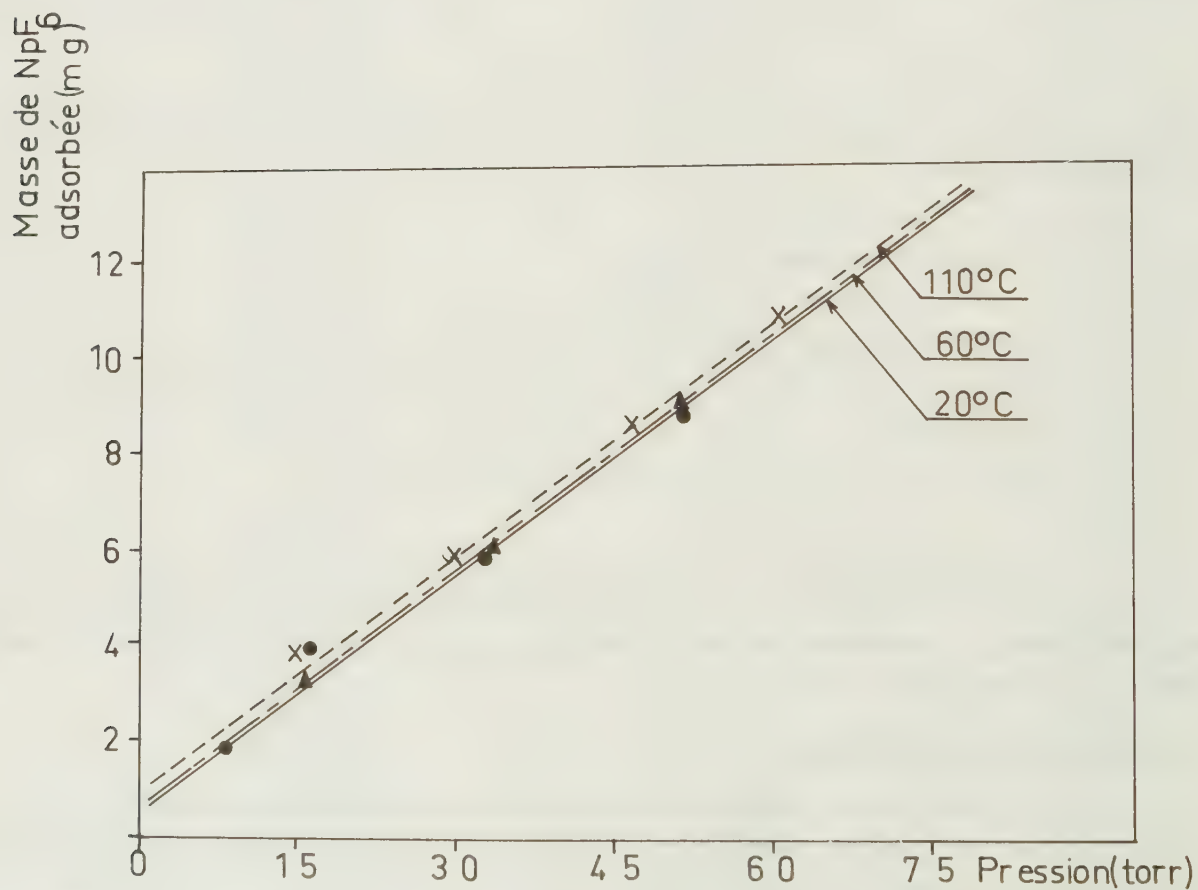


Figure 40 : Diagramme d'équilibre NpF_6 - MgF_2 à différentes températures

d - Etude de la réaction complète

L'action de NpF_6 sur MgF_2 évolue donc suivant deux stades.

Dans un premier stade il y aurait adsorption physique de NpF_6 sur MgF_2 et dans un deuxième stade il interviendrait un phénomène d'autoréduction de NpF_6 en NpF_5 .

Si nous considérons les quantités de neptunium fixées nous constatons qu'elles sont proportionnelles aux pressions d'équilibre (figure 40) et qu'elles sont pratiquement indépendantes de la température.

Ceci provient de la succession des deux processus dont est constituée cette réaction. L'influence de la température est assez complexe car d'une part elle affecte la vitesse de la réaction en surface (voir 2ème stade) et d'autre part elle modifie simultanément la concentration superficielle des réactifs agissant sur l'état d'équilibre dynamique de l'adsorption-désorption (voir 1er stade). La résultante de ces deux phénomènes est difficile à prévoir théoriquement.

Les différents essais réalisés ont montré que la température n'affecte pas les quantités adsorbées.

B - Essais en dynamique

Les essais en dynamique, tableau XII, ont apporté quelques précisions supplémentaires sur le phénomène d'adsorption, notamment celui de l'irréversibilité de la réaction. En effet, après un essai de désorption à 400°C sous courant de fluor 10 l/h (T.P.N.), les quantités de fluorure de neptunium désorbées étaient nettement inférieures à 1 %.

Nous avons pu également préciser quelques conditions opératoires d'adsorption. Pour un temps de contact de une seconde il y a une fixation partielle de l'ordre de 90 %, pour un temps plus long compris entre 2,3 et 2,5 secondes, l'adsorption est supérieure à 99 % à une température de 120°C .

Toutes ces données sont nécessaires à l'établissement des projets de construction des installations industrielles.

III.4 - DISCUSSIONS DES RESULTATS

On sait que les hexafluorures d'uranium et de neptunium se combinent avec le fluorure de sodium en donnant des fluoro-uranates ou neptunates de sodium où le métal de transition est à l'état d'oxydation six.

Ces fluosels par décomposition ou réduction peuvent donner des complexes où le métal est à la valence 5 ou 4.

Avec le fluorure de magnésium il ne semble pas y avoir de réaction, les quantités fixées sont très faibles et ne correspondent qu'à des adsorptions physiques par liaison Van der Waals.

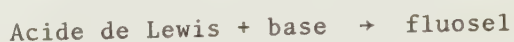
Sans pouvoir encore préjuger du mécanisme exact de ces réactions il nous a été possible de définir quelques principes généraux et de les étendre au groupe des réactions des fluorures volatils de la série des uranides avec les fluorures alcalins ou alcalino-terreux.

Considérons la structure électronique des éléments de la série des uranides. La répartition des électrons périphériques est la suivante [54] :

U	7 s ²	6 d ¹	5 f ³
Np	7 s ²	6 d ¹	5 f ⁴
Pu	7 s ²		5 f ⁶
Am	7 s ²		5 f ⁷

Les énergies des orbitales f permettent une coordination supérieure à six [57]. C'est ainsi, par exemple, que dans NaF₂UF₈ l'uranium est entouré de huit ions fluor [29]. Cette modification du polyèdre de coordination conduit le métal de transition à accepter un ou plusieurs doublets d'électron et se comporter comme un acide de Lewis.

Ces réactions correspondent à :



et sont des réactions de complexation.

Considérons maintenant les propriétés des hexafluorures de la série des uranides. Si dans l'ensemble ils possèdent des caractères très homogènes, ils présentent pourtant une propriété qui les différencie d'une manière fondamentale : la stabilité qui décroît de UF₆ à PuF₆, AmF₆ n'étant pas connu.

Cette décroissance de stabilité a été établie suivant l'ordre de volatilité (d'après WEINSTOCK [58] il y a une relation entre leur stabilité et leur volatilité) et également suivant l'ordre des constantes de force de liaison. Tout récemment LECOCQ [59] a confirmé ce classement en se basant sur la connaissance des potentiels thermodynamiques (ΔG° par mole) (tableau XII).

Tableau XII

	UF ₆	NpF ₆	PuF ₆	(AmF ₆)
Tension de vapeur en torr à 75°C	1592	1425	1136	-
Constante de force de liaison en 10 ⁵ dynes/centimètre	3,78	3,71	3,59	-
ΔG° kcal/mole	- 508	- 459	- 411	-362

Cette instabilité est d'une importance fondamentale car elle conditionne l'existence de ces différentes molécules et permettra d'expliquer certains de nos résultats ainsi que ceux publiés dans la littérature.

Ainsi dans la réaction de UF₆, avec NaF le produit stable est un composé hexavalent d'uranium.

Dans la réaction de NpF₆ avec NaF, KATZ et CATHERS [34] signalent un composé où le neptunium est à l'état hexavalent puis subit une réduction à l'état pentavalent.

Dans la réaction de PuF₆ avec NaF, PuF₆ après réaction subit une réduction et passe à l'état tétravalent [60].

Dans la réaction de UF₆ avec MgF₂ nous observons une adsorption physique de UF₆ qui reste à l'état hexavalent.

Dans la réaction de NpF_6 avec MgF_2 nous observons également une adsorption physique suivie d'une réduction de NpF_6 en un fluorure où le neptunium est à l'état pentavalent.

En effectuant un raisonnement identique au précédent on peut penser que PuF_6 devrait s'adsorber physiquement sur MgF_2 puis subir une réduction à la valence 4. Ceci reste à vérifier.

Ceci proviendrait du fait qu'une fois l'adsorption terminée l'hexafluorure volatil aurait tendance à se décomposer par suite d'une rupture de l'équilibre entre l'hexafluorure volatil et le fluorure solide motivée par le départ de fluor.

Nous remarquons que la valence de U, de Np et de Pu dans les complexes formés suit l'ordre de stabilité des hexafluorures correspondant

U(VI) Np(V) Pu(IV)

Les différences observées dans la nature des réactions, dans un cas réaction avec formation d'un complexe plus ou moins stable, dans l'autre cas adsorption physique, dépendent d'une part du pouvoir polarisant des ions des fluorures alcalins et alcalino-terreux et d'autre part de la possibilité d'insertion stoechiométrique des molécules d'hexafluorure volatil dans les fluorures solides.

L'ion peut être assimilé à une sphère peu déformable et à laquelle on a pu attribuer un rayon moyen suffisamment défini. A la surface de ce sphéroïde la charge nucléaire effective produit un champ variant en raison inverse du carré du rayon ionique. Sous l'effet de ce champ les ions et les molécules voisines peuvent être déformés, un dipôle électrique est ainsi introduit dans ces systèmes déformés, ce qui dépend du pouvoir polarisant créant le champ électrique.

Le pouvoir polarisant sera d'autant plus grand que le champ électrique à la périphérie de l'ion sera plus intense ou encore que la charge de l'ion sera plus élevée et que son rayon sera plus petit.

Dans le cas des alcalins et des alcalino-terreux les valeurs relatives des grandeurs exprimées en unités arbitraires sont rassemblées dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Eléments	Rayon ionique Å	Champ créé par l'ion	Pouvoir polarisant de l'ion
Li^+	0,78	1,65	1,28
Na^+	0,98	1,04	1,02
K^+	1,33	0,565	0,75
Rb^+	1,49	0,45	0,65
Cs^+	1,65	0,37	0,605
Be^{++}	0,31	10	6,5
Mg^{++}	0,65	5	3,1
Ca^{++}	0,99	2	2,0
Ba^{++}	1,35	1,09	1,48

Ainsi, par exemple, l'ion Mg^{++} sera plus polarisant que l'ion Li^+ . On a remarqué que la tendance pour un ion à la formation d'un complexe et la stabilité de celui-ci augmentent avec la diminution du pouvoir polarisant.

Pour la série des alcalins le pouvoir polarisant décroît de l'ion Li^+ à l'ion Cs^+ .

$LiF + UF_6$. le complexe est instable, il n'y a pas réaction.

$2 NaF + UF_6 \rightleftharpoons Na_2UF_8$. la réaction est reversible.

$2 \text{ ou } 3 KF + UF_6 \rightarrow UF_6 \cdot 2 \text{ ou } 3 KF$. la réaction est irréversible à $400^\circ C$.

Les complexes avec CsF ($UF_6 \cdot 0,8 CsF$) et avec RbF ($1,7 RbF \cdot UF_6$) sont également très stables [61] et ne sont pas décomposés même à $400^\circ C$.

Ceci provient du fait que plus le champ du cation alcalin du complexe est fort et plus la "contre polarisation" du complexe est prononcée, plus la liaison entre l'atome central et les ions fluor est faible. Il s'ensuit que la stabilité thermique du complexe correspondant est plus faible.

Avec les alcalino-terreux l'action des hexafluorures volatils se limite à une adsorption physique.

Pourtant, en observant les valeurs du champ et du pouvoir polarisant des ions des alcalins et des alcalino-terreux, on remarque que ceux des ions Na^+ et Ba^{++} sont proches. Le champ et le pouvoir polarisant créés par l'ion Ba^{++} sont proches de ceux de Na^+ grâce à la compensation par la double charge de l'accroissement du rayon ionique. Ceci laisse à penser que leur comportement pourrait être semblable. Dans ce but une série d'essais a été réalisée pour vérifier la validité de cette constatation. L'allure de la courbe (figure 41) de réaction de NpF_6 avec BaF_2 est bien semblable à celle obtenue avec NaF .

Elle est caractéristique d'une réaction avec formation d'un complexe et confirme l'hypothèse précédemment émise sur la formation et la stabilité des complexes.

Une expérience analogue a été réalisée par KORINECK et PEKA [62] avec UF_6 . Ils arrivent à la conclusion que les réactions de BaF_2 avec UF_6 sont semblables à celles de NaF , UF_6 . Il y aurait réaction entre UF_6 et BaF_2 avec formation d'un complexe répondant à la formule $UF_6 \cdot x BaF_2$.

D'après ces auteurs la différence qui existe entre NaF et BaF_2 réside dans le fait que la substance formée en surface $UF_6 \cdot 2 MF$ (M alcalin) permet la diffusion de UF_6 jusqu'au fluorure alcalin qui n'a pas encore réagi, ce qui donne une réaction complète tandis que, avec BaF_2 , la diffusion à travers le complexe $UF_6 \cdot x BaF_2$ ne se fait qu'au-dessus d'une certaine température ($163^\circ C$).

En résumé, on peut dire qu'on voit une analogie entre NaF et BaF_2 mais avec cette différence que la température optimale de réaction complète est repoussée vers des valeurs plus élevées pour BaF_2 .

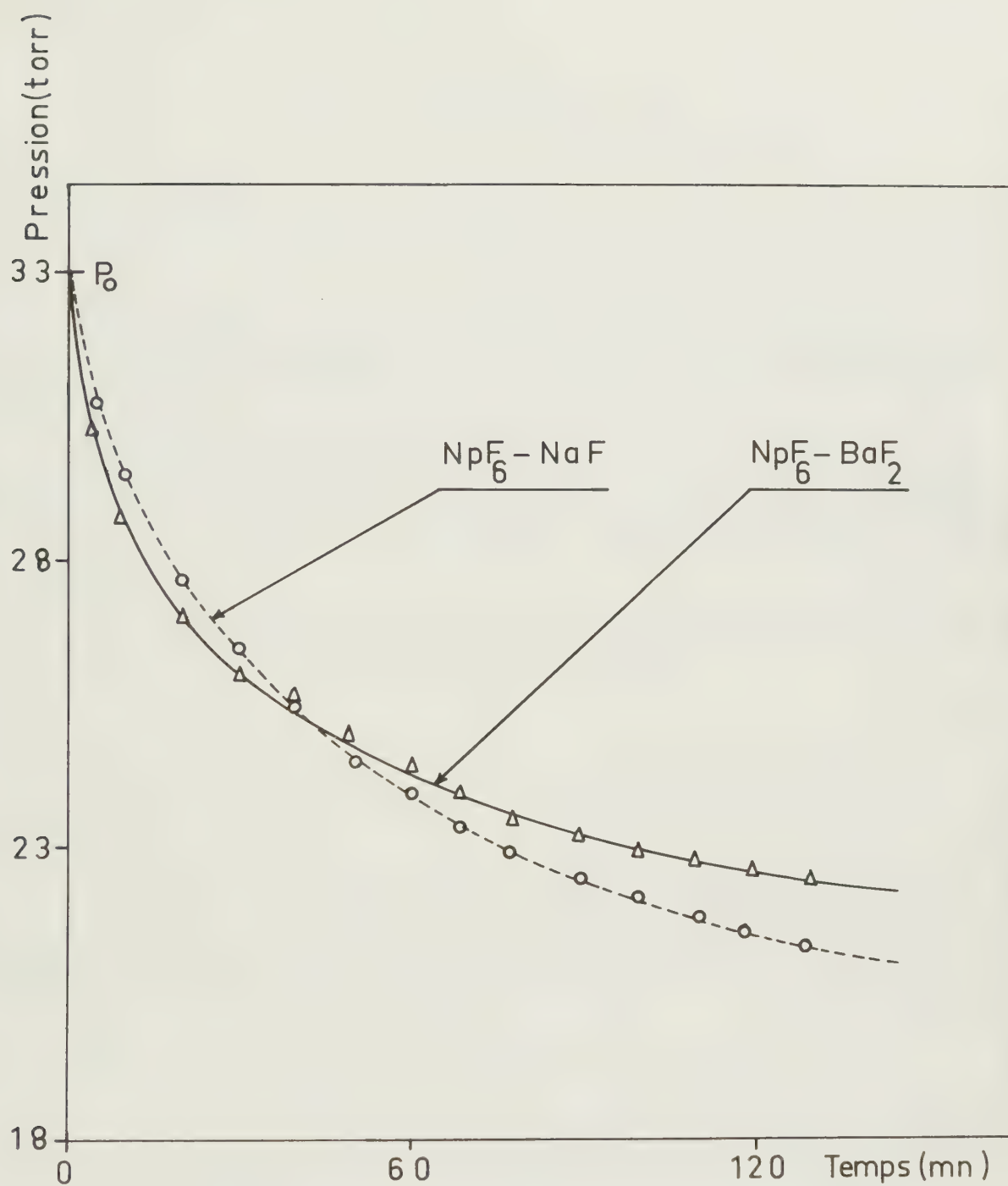


Figure 41 : Etude de l'adsorption de NpF_6 sur NaF et BaF_2
Variation de la pression de NpF_6 en fonction du temps

CONCLUSION

Dans ce travail nous nous étions proposés d'une part l'étude cinétique des réactions du fluor élémentaire sur le tétrafluorure et le bioxyde de neptunium, d'autre part l'étude des réactions de l'hexafluorure de neptunium et d'uranium avec les fluorures de sodium et magnésium.

Malgré les diverses difficultés rencontrées, dues notamment à la très faible quantité de produit dont nous disposions et à la nature toxique corrosive et radioactive du réactif gazeux, nous sommes arrivés à préciser pour la première partie, outre le modèle cinétique, le mécanisme réactionnel et l'influence de divers paramètres.

Pour la deuxième partie, nous avons pu séparer, caractériser et étudier isolément les principales étapes des réactions considérées.

Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS DU FLUOR SUR LES COMPOSES DU NEPTUNIUM

Tétrafluorure de neptunium

La réaction, pour des températures comprises entre 270°C et 415°C, s'effectue en un seul stade par attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon et vérifie la loi de "l'attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon" ou loi à l'interface représentée par la relation :

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - k_{rel} t$$

dans laquelle α : est le degré d'avancement de la réaction

t : le temps

k_{rel} : la vitesse relative d'avancement des interfaces réactionnels.

La réaction obéit à la loi d'Arrhénius, l'énergie expérimentale d'activation est de 20 kcal/mole.

L'étude de l'influence de la concentration en fluor sur la vitesse de réaction a été réalisée pour trois valeurs différentes (33 %, 50 % et 100 %) et montre que la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration en fluor du gaz d'attaque.

Bioxyde de neptunium NpO_2

La réaction, pour des températures comprises entre 350°C et 450°C,

s'effectue en deux stades.

Le premier stade correspond à la formation d'un produit intermédiaire NpF_4 et suit la loi cinétique d'une réaction limitée par la diffusion exprimée par la relation :

$$\log (1 - \alpha) = K \sqrt{t}$$

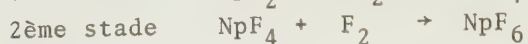
dans laquelle α : est le degré d'avancement de la réaction

K : est la constante de vitesse

t : le temps.

Le deuxième stade peut être attribué à la fluoration de NpF_4 et vérifie bien la loi à l'interface comme la première réaction avec une énergie d'activation de même valeur.

Le mécanisme de la réaction semble donc le suivant :



ETUDE DE LA SEPARATION DES HEXAFLUORURES D'URANIUM ET DE NEPTUNIUM PAR ADSORPTION SELECTIVE

Système UF_6/NaF

Les essais effectués avaient pour but de tester l'appareillage utilisé et de vérifier les résultats trouvés.

Système UF_6/MgF_2

L'action de UF_6 sur MgF_2 dans un domaine de pression allant de 10 à 80 torr se limite à une adsorption physique. L'isotherme obtenue est caractéristique d'une adsorption en couche monomoléculaire.

La vitesse d'adsorption mesurée par spectrophotométrie infrarouge est directement proportionnelle à la pression de UF_6 et peut s'exprimer par une relation de la forme $v = k.P$ avec $k = 2.10^{-1}$.

L'uranium fixé reste à l'état hexavalent, sauf une très faible quantité qui doit être réduit à l'état tétravalent. L'uranium retenu peut être désorbé sous courant de fluor à 350°C .

Système NpF_6/NaF

Les essais réalisés entre NpF_6 et NaF ont montré que la réaction se déroule en deux stades. Il y aurait d'abord une réaction entre NpF_6 et NaF avec une formation d'un complexe du type NaF, NpF_6 . Cette première partie de la réaction suit une loi logarithmique de la forme

$$f(A) = C \log t + B$$

où $f(A)$ est la quantité de NpF_6 qui a réagi

C et B sont les constantes

t est le temps.

Puis on note une réduction de NpF_6 en un fluorure de valence inférieure avec apparition de fluor.

Le fluorure de neptunium fixé sur NaF peut être refluoré en hexafluorure et désorbé sous courant de fluor à 400°C.

Système $\text{NpF}_6/\text{MgF}_2$

La réaction de NpF_6 sur MgF_2 s'effectue en deux stades.

Dans le premier stade on observerait une adsorption physique de NpF_6 sur MgF_2 en couche monomoléculaire. L'étude de l'influence de la température sur la constante d'adsorption permet de calculer la chaleur d'adsorption qui est égale à -4,7 kcal/mole.

Dans le deuxième stade interviendrait un phénomène de dissociation. NpF_6 serait réduit en un fluorure où le neptunium serait à la valence 5.

La succession de ces deux processus opposés rend difficile les prévisions de l'influence de la température de la réaction complète. Les différents essais indiquent qu'elle n'affecte pas les quantités fixées. La vitesse de dissociation de NpF_6 est proportionnelle à la pression de NpF_6 représentée par l'équation $V = 6.10^{-3} P$.

Les essais dynamiques ont montré l'irréversibilité de cette réaction même à température élevée (400°C). Ils ont permis également de fixer les conditions opératoires d'utilisation de cet adsorbant dans les installations, en précisant que pour obtenir une rétention supérieure à 99 % il fallait réaliser un temps de contact de 2,5 secondes.

APPENDICE

APPLICATION DES RESULTATS AUX PROCEDES DE RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES

D'un point de vue pratique les résultats que nous avons obtenus sont très intéressants car ils sont directement applicables aux réactions effectuées dans les procédés de retraitement des combustibles irradiés par "Volatilisation des fluorures".

Ces procédés peuvent varier selon la nature du combustible mais font toujours appel, à un stade donné, à la fluoration des composés de l'uranium, du plutonium, du neptunium et des produits de fission.

Une des caractéristiques principales de cette méthode est la grande exothermicité des réactions de fluoration. Les problèmes d'évacuation des calories dégagées ont conduit à la solution de l'attaque en réacteur à lit fluidisé de particules inertes comme l'alumine électrofondue.

Une série d'essais a été réalisée en thermobalance pour étudier la cinétique de fluoration de NpO_2 en présence d'alumine. Pour cela nous mélangeons à une quantité connue de NpO_2 (15 mg) une quantité connue d'alumine (20 mg). Le mélange était placé dans la nacelle en prenant toutes les précautions nécessaires pour répartir la poudre en une seule couche de grains. On peut penser que chaque grain est au contact du fluide. Nous l'avons confirmé en réalisant des expériences identiques sur une même quantité de produit répartie chaque fois de la même façon et en vérifiant que les résultats expérimentaux étaient identiques. Cette répartition a l'avantage de reproduire les conditions de contact gaz - solide rencontrées dans un lit fluidisé.

Les diagrammes thermogravimétriques obtenus dans ces conditions sont semblables à ceux obtenus avec NpO_2 seul, sauf dans les derniers instants de la réaction lorsque plus de 99 % de NpO_2 ont réagi.

La différence réside dans le fait que, dans le premier cas la fin de réaction est nettement marquée, tandis que dans le second cas elle semble se prolonger durant quelques minutes. Ce retard apporté à l'achèvement de la réaction peut être attribué à un phénomène de rétention de neptunium par l'alumine. Une élévation de température accélère la fin de la réaction. Il est impossible d'évaluer exactement le taux de rétention car il est inférieur à la sensibilité de la thermobalance (0,1 mg).

Les vitesses de réaction calculées sans tenir compte des derniers instants montrent qu'elles sont identiques à celles de NpO_2 . (Voir tableau XIV).

Tableau XIV

Température (°C)	400	425	450
$K_{rel} \cdot 10^2$ du NpO_2 seul (mn^{-1})	0,16	0,31	0,59
$K_{rel} \cdot 10^2$ du NpO_2 + alumine (mn^{-1})	0,17	0,31	0,59

Un essai a été réalisé sur 1 g de NpO_2 en réacteur à lit fluidisé d'alumine. Après fluoration prolongée (3 heures à 300°C et 2 heures à 450°C, débit fluor 20 l/h), le taux de rétention de neptunium par l'alumine est de l'ordre de 70 ± 20 ppm, comparable à ceux obtenus pour UO_2 et PuO_2 .

Cette rétention de neptunium par l'alumine du lit pourrait sans doute s'expliquer par la formation d'un complexe assez stable entre le NpF_6 et le fluorure d'aluminium AlF_3 formé au cours de la fluoration (1 % à 500°C) suivant la réaction



complexe qui pourrait être identique à celui signalé par MICHALLET [63] avec UF_6 qui est du type AlF_3 , 0,48 UF_6 .

Les résultats des réactions obtenus en thermobalance sont directement transposables à ceux effectués en lit fluidisé où nous retrouvons, comme nous l'avons vu, des conditions de contact gaz - solide identiques. Les données rassemblées dans ce travail concernant la fluoration des composés du neptunium permettront aux utilisateurs de ces procédés de connaître a priori le temps nécessaire pour que, dans les mêmes conditions, la réaction soit totale.

Cette manière de procéder a été utilisée avec succès pour la fluoration par le fluor de U_3O_8 [49].

La séparation et la purification des hexafluorures pourraient s'effectuer au moyen de cycles d'adsorption - désorption sur des adsorbants judicieusement choisis qui fixeraient, dans certaines conditions, un seul corps d'un mélange.

La connaissance du comportement de ces hexafluorures vis à vis des divers adsorbants est nécessaire pour le choix de celui-ci. Les résultats que nous avons obtenus dans la deuxième partie de cette étude apportent suffisamment de données pour retenir le fluorure de magnésium comme un des adsorbants possibles de NpF_6 et l'utiliser en particulier pour la purification de l'hexafluorure d'uranium.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FLORIN A.
MUC - GTS 2165, 1946
- [2] MALM J.C., WEINSTOCK B., WEAVER
J. Phys. Chem., 1958, Vol., 61, p. 1506-1508
- [3] SEABORG G.T., BROWN H.S.
U.S. Patent, n°2, 982, 604, 1961
- [4] GERDING T.
ANL 7055, 1965, p. 122
- [5] BOURGEOIS M., FAUGERAS P.
A Conf. 28/P/66, Genève 1964
- [6] BOURGEOIS M., LEFORT G., MANEVY G., ROCHEDEREUX Y.
15ème Conférence sur la technologie des systèmes télémanipulés
Chicago 6-10, novembre 1967
- [7] MATCHERET G., BOURGEOIS M.
CEA-BIB-174, 1969
- [8] GERDING T.
ANL 7125, 1966, p. 73-74
- [9] Collectif
ANL 7175, 1966, p. 63-66
- [10] ANDERSON J.S.
Bull. Soc. Chim., 1953, Vol. 20, p. 781
- [11] TREVORROW L.E., GERDING T.
ANL 7385, 1968
- [12] Collectif
ANL 7350, 1967, p. 32-33
- [13] BARGHUSEN J.J.
Power reactor technology and reactor fuel processing
1967, Vol. 10, n° 2, p. 162

- [14] RUFF O., EISNER F.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
1905, Vol. 38, p. 742 - 1907, Vol. 40, p. 2926
- [15] RUFF O., HEINZELLMANN A.
Z. für anorganische und allgemeine Chemie
1911, Vol. 75, p. 63
- [16] MARTIN H., ALBERS A., DUST H.P.
Z. für anorganische und allgemeine Chemie
1951, Vol. 205, p. 128-138
- [17] CATHERS G.I., BENNET M.R., JOLLEY R.L.
ORNL CF 57-4-25, 1957
- [18] CATHERS G.I., BENNET M.R., JOLLEY R.L.
Ind. Eng. Chem., 1958, Vol. 50, n° 11, p. 1709-1710
- [19] WORTHINGTON R.E.
IGR R/CA 200, 1957
- [20] MASSOTH F.E., HENSEL W.E.
CAT 230, 1958
- [21] MASSOTH F.E., HENSEL W.E.
J. Phys. Chem., 1958, Vol. 62, p. 479-481
J. Phys. Chem., 1959, Vol. 63, p. 697
- [22] KATZ S.
ORNL 3497, 1963
- [23] MAC NEESE L.E.
ORNL 3494, 1963, p. 197
- [24] PEKA I.
Collect. Czech. Chem. Commun, 1965, Vol. 30, p. 217-222
- [25] PEKA I.
Collect. Czech. Chem. Commun., 1966, Vol. 31, p. 4245-4251
- [26] KATZ S.
ORNL-P-321, 1964
- [27] KATZ S.
Inorg. Chem., 1966, Vol. 5, n° 4, p. 666-668
- [28] MALM J.G., SELIG G.
TID-16242, 1962
- [29] MALM J.G., SELIG H., SIEGEL S.
Inorg. Chem., 1966, Vol. 5, n° 1, p. 130-132
- [30] PEKA I., SEDLA'KOVA'L., SYHORA
Collect. Czech. Chem. Commun., 1966, Vol. 31, p. 4449-4452

- [31] DIANOUX A.J., RIGNY P.
J. Phys., 1968, Vol. 29, n° 8 - 9
- [32] KATZ S.
ORNL 3544, 1964
- [33] TREVORROW L.E., GERDING T.J., STEINDLER M.J.
Inorg. Chem., 1968, Vol. 7, p. 2226
- [34] KATZ S., CATHERS G.I.
Nucl. Appl., 1968, Vol. 5
- [35] GOLLIHER W.R.
U.S. Patent, 1965, 3.165.376
- [36] DELMON B.
Rev. Inst. Franc. du Pétrole, 1961, XVI, 4, p.425
- [37] DELMON B.
Rev. Inst. Franc. du Pétrole, 1961, XVI, 4, p.429
- [38] VALENSI G.
Compte rendu 202, 1936, p. 309
- [39] CARSLAW H.S., JAEGER J.C.
Oxford University Press Cambridge, 1947, p. 200
- [40] VALENSI G.
J. Chim. Phys., 1956, 10, p. 835
- [41] De MARCO R.E., DEUWANE C., BONFER, ABLOTT R.C.
N L C O 675
- [42] DELMON B.
Rev. Inst. Franc. du Pétrole, 1961, XVI, 12, p. 1477
- [43] MAMPEL K.L.
J. Phys. Chem., 1940, A 187, p. 43 - 235
- [44] LABATON V.Y.
UKAEA - RDB - 8120
- [45] BARRET, BONNETAIN
Bull. Soc. Chim., 1961, p. 576-581
- [46] NGUYEN HOANG NGHI
CEA n° 1976, 1961
- [47] SAX N.I.
Dangerous properties of industrial materials
Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963
- [48] GILLILAND
Ind. Eng. Chem., 1934, Vol. 26, p. 681

- [49] Collectif
ANL 6763, 1963, p. 16
- [50] SCHMAHL N.G., BAUMAN H., SCHENCK H.
Archiv. für das Eisenhüttenwesen, 1956, Vol. 27, p. 707-713
- [51] SCHMAHL N.G., BAUMAN H., SCHENCK H.
Archiv. für das Eisenhüttenwesen, 1958, Vol. 29, p. 41-46
- [52] BESSON J., HERRMANN F.J., SANKEL K.
CEA-R-3561, 1968
- [53] LABATON V.Y.
UKAEA ICR R/CA, 1956
- [54] NICOLAIEW N.S., SHISHKOV
Proc. Acad. Sci. URSS (English Transl.), 1960, 143 1/6, p. 168-70
- [55] VANDENBUSSCHE G.
CEA-R-2859, 1966
- [56] PEKA I.
Collect. Czech. Chem. Comm., 1965, Vol. 30, p. 217-222
- [57] BALHAUSEN C.J.
Mc. Graw. Hill Book Company Inc. N.Y., 1962, p. 163
- [58] WEINSTOCK B.
Chem. Eng. News 42, 1964, n° 8, p. 86-100
- [59] LECOCQ A.
Revue de l'Ingénieur Chimiste, 1968, n° 28, p. 7-14
- [60] Anonyme
ORNL 3830, 1965, p. 85-87
- [61] PEKA I.
Collect. Czech. Chem. Comm., 1966, Vol. 31, p. 42-45
- [62] KORINECK K., PEKA I.
Collect. Czech. Chem. Comm., 1968, Vol. 33, p. 3113
- [63] MICHALLET
Thèse Lyon, 1961

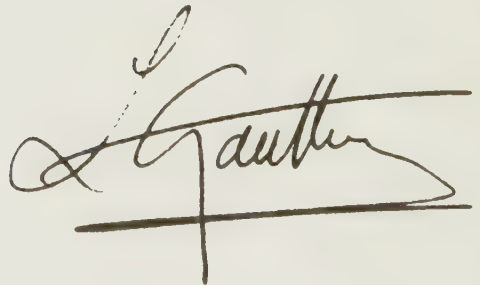
DEUXIEME THESE

Proposition données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 13 mai 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'L. Gauthier', with a long horizontal stroke extending to the right.

Vu

et Permis d'Imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Paris

